

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA

**Agregados de helio:
espectroscopía y su interacción con la superficie
de $\text{TiO}_2(110)$**

Memoria para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

presentada por

Néstor Fabián Aguirre Castiblanco

Directora

Dra. María Pilar de Lara Castells

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL

DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y DE AGREGADOS

Madrid, 2012

Este trabajo se ha llevado a cabo en el Departamento de Física Atómica Molecular y de Agregados del Instituto de Física Fundamental de CSIC con una beca JAE-Predoc del Programa “Junta para la Ampliación de Estudios”, cofinanciada por el Fondo Social Europeo (FSE), del que el firmante ha sido beneficiario. Se agradece además la financiación del proyecto de referencia CCG08-CSIC/ESP-3680, enmarcado en el programa “Creación y Consolidación de grupos de investigación” de la Comunidad de Madrid, del proyecto conjunto CSIC-COLCIENCIAS de referencia P2008CO1, del proyecto de referencia FIS2011-29596-C02-01 del Ministerio de Economía y Competitividad, y de la acción europea COST CM1002 “Convergent Distributed Environment for Computational Spectroscopy” (CODECS). También quisiera agradecer al Centro de Supercomputación y Visualización de Madrid (CeS-ViMa), al Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) y al Centro Técnico de Informática (CTI) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), haberme permitido utilizar sus equipos para poder llevar a cabo cálculos necesarios en el desarrollo de esta tesis.

Tenía muchas ganas de que llegara este momento para tener la oportunidad de mostrar mi agradecimiento a todas las personas que estuvieron a mi lado ayudádome y animándome, y en definitiva haciendo posible la realización de esta tesis doctoral.

En primer lugar, quisiera agradecer a los miembros del Departamento de Física Atómica Molecular y de Agregados, haber hecho posible que hoy esté escribiendo este trabajo.

Especialmente, quisiera agradecer a mi directora de tesis, la doctora María Pilar de Lara Castells, su labor, su gran apoyo y dedicación, la confianza que ha depositado en mí brindándome la oportunidad de trabajar en este proyecto de tesis con una beca JAE, proporcionándome las ideas para desarrollarlo, y también haberme mostrado que a través de un trabajo duro siempre se puede conseguir más. Creo que lo hemos pasado bien trabajando juntos y que logramos formar un grupo de trabajo pequeño pero fructífero.

Quisiera agradecer al doctor Alexander Mitrushchenkov haberme dado la oportunidad de trabajar a su lado durante mis estancias en la Universidad de Paris-Est en Marne-la-Vallée (París), sus enseñanzas y su excelente trato personal. Asimismo, agradezco al doctor Frederik LeQuere, miembro de la misma Univeridad, haber colaborado conmigo. Así mismo, agradezco al doctor Andrés Reyes y a Edwin Posada su colaboración y hospitalidad durante mi estancia en la Universidad Nacional de Colombia. También, quisiera expresar mi gratitud hacia los profesores Manuel Barranco y Martí Pi y a David Mateo de la Universidad de Barcelona por haberme dado a conocer el mundo del TDDFT.

También agradezco a los Profesores Gerardo Delgado Barrio y Pablo Villareal las provechosas discusiones mantenidas. En particular, agradezco al Profesor Pablo Villareal su motivación, y haberme facilitado programas que han resultado útiles en el segundo capítulo de esta tesis.

Quiero agradecer también al doctor Octavio Roncero su gran amistad y sus

maravillosos Hamiltonianos, y a los doctores José Campos, Massimiliano Bartolomei, Rita Prosmi, Tomás González, Marta Hernández, y al profesor Salvador Miret, su atención y el haber estado siempre dispuestos a dialogar de cualquier tema, durante las comidas y cafés que siempre recordaré.

Quisiera agradecer a María Jesús Vallejo, Adela Fernández y Luis Llorente García su apoyo logístico y administrativo durante estos cuatro años.

Por otro lado, como no y no menos importante, a mis compañeros de despacho “los leoncitos” (Maykel, Ricardo, Anaís, Pedro, Jesús y Rocio) y no tan “leoncitos” (los doctores David López, Alvaro Valdés, Alexandre Zanchet y Patricia Barragán) quiero agradecerles haber sido desde un principio mi familia aquí; con ellos conocí muchos sitios de Madrid y lo pasé muy bien compartiendo día a día este trabajo. En especial, agradezco a David todos sus consejos, ayuda y apoyo.

Bueno, y finalmente quisiera agradecer a mi familia (Luisa, Vicky, Pompilio, Diana y Arthur), por no haberme dejado de apoyar en cualquier decisión y haber estado siempre pendientes para ver cómo podían ayudar, aún estando lejos. A mi Natica, por su inmensa comprensión en el duro período de escritura de esta tesis, y por haberme apoyado siempre en todo.

En fin ..., a todos los que me ayudaron, directa o indirectamente, a sacar este trabajo adelante

Gracias

A mis queridas Natica y Luisa.

Prefacio

En términos generales los sistemas moleculares que han sido objetos de los estudios teóricos en esta tesis, agregados de helio con impurezas atómicas (un átomo de oro) o moleculares (una molécula de dicloro) aislados o interaccionando con una superficie de $\text{TiO}_2(110)$, están caracterizados por una gran influencia de los efectos cuánticos nucleares y de correlación tanto electrónica como nuclear. Estos efectos cuánticos nucleares se reflejan, por ejemplo, en la deslocalización de la función de onda asociada a los átomos de helio y en el papel fundamental de la estadística de espín nuclear. De esta forma, medidas espectroscópicas llevadas a cabo en gotas y agregados de helio con moléculas inmersas han puesto de manifiesto efectos cuánticos nucleares tan llamativos como la superfluidez a nivel microscópico en nanogotas de ^4He a una temperatura de 0.37 K, manifestada en la obtención de espectros moleculares con ramas bien definidas, en contraposición a la congestión encontrada en los espectros medidos en nanogotas de ^3He [1,2]. De este modo, es un hecho generalmente aceptado que las nanogotas de helio pueden actuar como una “matriz criogénica” en espectroscopía molecular de alta resolución [3]. La comprensión a nivel microscópico de la espectroscopía de moléculas inmersas en nanogotas y agregados de ^4He ha motivado un elevado número de estudios experimentales y teóricos durante la última década. La espectroscopía molecular en agregados de ^3He ha sido, sin embargo, mucho menos estudiada. Por este motivo, la primera parte de

esta tesis está dedicada mayoritariamente a la misma (segundo capítulo). Por otra parte, ésta no es la única aplicación de las nanogotas de helio. En efecto, medidas espectroscópicas muy recientes han puesto de manifiesto que estas nanogotas pueden actuar también como “portadores” para depositar “suavemente” nanofilamentos y nanopartículas metálicas, sintetizadas dentro de la nanogota, en la superficie de diferentes sustratos [4,5]. A su vez, la disposición consecutiva de los átomos metálicos en la nanogota hasta formar un nanofilamento ha sido interpretada como una consecuencia de otra manifestación de la superfluidéz del solvente: la formación de vórtices cuánticos [5]. El interés tecnológico de este tipo de procesos se debe, por ejemplo, a que las nanopartículas metálicas adsorbidas en superficies de óxidos tienen el potencial de mejorar sus propiedades catalíticas y foto-catalíticas. Esto nos ha motivado a estudiar la dinámica colisional de agregados de helio, aislados o albergando un átomo de oro en su interior, con la superficie de un óxido que es a la vez clave y paradigmática en fotocatalisis: el dióxido de titanio [6]. De este modo, la segunda parte de esta tesis (tercer capítulo) está dedicada a su estudio.

La mayor parte de los estudios teóricos de los sistemas y procesos considerados en esta tesis se han basado en la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación implica que en un primer paso se obtienen las superficies de energía potencial (PES) necesarias para llevar a cabo el estudio de la espectroscopía o de la dinámica en el que se está interesado, incluyéndose los efectos cuánticos nucleares “a posteriori”. En su estado de desarrollo actual, sin embargo, existe un gran interés por vías alternativas en las que los efectos cuánticos nucleares se incluyen directamente en los cálculos de estructura electrónica convencional. Entre estas metodologías “emergentes” pueden distinguirse aquellas en las que el principal objetivo es resolver la ecuación de Schrödinger asociada a los núcleos y electrones simultáneamente y con la mayor precisión posible [7], estando por lo tanto limitadas al estudio de sistemas moleculares relativamente pequeños. Existe otro enfoque caracterizado por la extensión de los métodos desarrollados en el ámbito de la química-cuántica de sistemas moleculares a la descripción simultánea de los núcleos [8–11]. Sin tratar de

cuestionar el extensísimo entramado teórico y conceptual que conlleva el desarrollo y la aplicación de este tipo de metodologías, se ha considerado oportuno explorar esta vía en esta tesis y desarrollar una interfaz computacional para su implementación. La motivación principal surge del hecho de que el cálculo de superficies de energía potencial con métodos *ab-initio* de alto nivel, empleando la aproximación de Born-Oppenheimer, en sistemas caracterizados por interacciones “débiles”, como es el caso de los agregados de helio, constituye un reto teórico debido a la enorme dificultad asociada a la “saturación” de una interacción de tipo dispersivo. Esta dificultad se refleja en la convergencia extremadamente lenta de los cálculos con respecto tanto a la base de funciones monoelectrónicas que define el subespacio en que se está trabajando, como al nivel de teoría en la jerarquía de métodos *ab-initio* con que la correlación electrónica es incluida. Esta tendencia se extiende incluso a los métodos explícitamente correlacionados que, sin embargo, posibilitan una descripción más efectiva de la correlación dinámica de los electrones a distancias cortas y, por lo tanto, una mejor satisfacción de la condición de cúspide inter-electrónica. De este modo, nuestro interrogante era cómo la inclusión aproximada de efectos cuánticos nucleares influye en el cálculo de estructura electrónica de un sistema prototipo dominado por una interacción de tipo dispersivo: el dimero de $^4\text{He}_2$. Por esta razón, en el primer capítulo de esta tesis se presta especial atención a este problema, tras presentar las bases de la implementación computacional desarrollada y probar su fiabilidad mediante su aplicación a sistemas moleculares para los que existen resultados publicados en la literatura.

En el segundo capítulo, tras la exposición de las bases teóricas generales y de un algoritmo computacional desarrollado en esta tesis, se describen los resultados obtenidos en el estudio de la espectroscopía de una molécula diatómica (la molécula de dicloro) inmersa en agregados de ^3He y de ^4He , de diferentes tamaños y a diferentes temperaturas. Para ello, se ha aplicado un método complementario a los de tipo Monte-Carlo [12] y a los basados en la teoría del funcional de la densidad [13], con el que es posible considerar en pie de igualdad las estadísticas de Bose-Einstein (^4He) y

de Fermi-Dirac (^3He) [14–16]. Concretamente, tras hacer una analogía entre los electrones (núcleos) de un sistema molecular y los átomos de helio (molécula inmersa en el agregado), el método es de tipo químico-cuántico, empleándose asimismo funciones de una partícula (orbitales) para describir a los átomos de helio y un tratamiento de interacción completa de configuraciones con el que es posible calcular estados excitados del helio con una precisión similar al del estado fundamental [16, 17]. Además, este método posibilita considerar la rotación de la molécula inmersa mediante el cálculo de los acoplamientos de Coriolis. En esta tesis, se describe un programa computacional que permite calcular niveles y espectros Raman vibro-rotacionales, a partir de la información, obtenida previamente, sobre las propiedades de los estados cuánticos del helio con el método de tipo químico-cuántico mencionado. Posteriormente, se analizan los espectros calculados con el énfasis puesto en la influencia de la rotación molecular, dependiendo de la temperatura considerada.

El tercer capítulo y última parte de esta tesis se centra en la estructura electrónica y dinámica nuclear de agregados de helio interaccionando con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$. De este modo, se comienzan describiendo los métodos aplicados para construir la superficie de energía potencial que da cuenta de la interacción entre un átomo de helio y el sustrato considerado. Como es usual en cálculos de estructura electrónica en sólidos, se aplica una aproximación basada en la teoría del funcional de la densidad (DFT). La fiabilidad del funcional seleccionado se comprueba mediante cálculos con métodos *ab-initio* de alto nivel, considerando agregados saturados con átomos de hidrógeno como sistemas “modelo” del sustrato. La esperanza de extender metodologías *ab-initio* de alto nivel a la descripción de sistemas “extendidos”, como es la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, involucra necesariamente el desarrollo de modelos más sofisticados que den cuenta del entorno “infinito” del complejo adsorbato-sustrato. Entre los métodos desarrollados caben destacar la técnica “cluster-in-solid” [18] en la que se emplean orbitales “Wannier” y el operador de Fock calculado con las condiciones de periodicidad incluidas para obtener potenciales mono-electrónicos adicionales que dan cuenta del entorno. Posteriormente, esta técnica fué optimizada

y aplicada a la obtención de la estructura de bandas correlacionada del dióxido de titanio [19]. En esta tesis, se ha aplicado esta técnica al estudio de la interacción He-TiO₂(110), habiéndose introducido mejoras adicionales mediante el desarrollo de un algoritmo para ajustar el potencial mono-electrónico mediante un campo de cargas. Para llevar a cabo los estudios dinámicos en que estábamos interesados era también importante obtener una representación analítica del potencial He-TiO₂(110). De este modo, se comienzan describiendo diferentes modelos de potencial que han sido empleados en estudios con métodos mecano-cuánticos de la dinámica de difracción de haces de helio en superficies [20]. Una vez conseguida una representación funcional satisfactoria de la PES, se presenta el estudio de la dinámica de colisión de un agregado de helio con la superficie de TiO₂(110). Obviamente, debido a la naturaleza del helio, era necesario emplear un tratamiento de tipo mecano-cuántico. Por otro lado, se debía considerar un tamaño suficientemente grande del agregado para acercarse a las condiciones de las medidas experimentales en las que se emplean nanogotas [5]. Por este motivo, se ha considerado un agregado constituido por unos pocos cientos de átomos de helio y las condiciones iniciales han sido seleccionadas para reproducir las utilizadas en el experimento. Evidentemente, esto impedía tratar con técnicas mecano-cuánticas a todos los grados de libertad. Sin embargo, estudios previos han mostrado que la consideración de la nanogota de ⁴He como un condensado de Bose-Einstein, posibilita emplear una formulación de tipo DFT dependiente del tiempo (TDDFT) [21] en virtud de la cual el problema se “simplifica” a la simulación de la evolución temporal de un paquete de ondas, con la correlación nuclear incluida mediante un funcional. En esta tesis se presentan resultados obtenidos con un modelo complementario de trayectorias clásicas, haciéndose un análisis comparativo con los de tipo TDDFT. Este análisis se ha considerado oportuno para ayudar a identificar cual es el papel “jugado” por la deslocalización y los efectos de la correlación nuclear en las diferentes fases del proceso de colisión. Finalmente, estos cálculos complementarios se extiende al caso de agregados de helio con un átomo de oro inmerso, con el ánimo de proveer información básica que pueda transferirse a la simulación mucho

más compleja con tratamientos de tipo mecano-cuántico [21].

En razón a la rica metodología y fenomenología considerada en esta tesis, se ha considerado conveniente, a riesgo de cometer alguna reiteración, dar en cada capítulo una introducción particular. Hemos separado las referencias a trabajos publicados que contienen resultados de esta tesis refiriéndonos a ellos en el texto mediante numeración latina. Finalmente, con el fin de evitar confusiones con los artículos publicados en inglés, se han empleado los mismos acrónimos que en ellos aún cuando su correspondencia no sea en castellano. Asimismo, con el fin de facilitar su lectura, se ha integrado al final de esta tesis una lista de todos los acrónimos empleados con su significado explícito.

Contenido

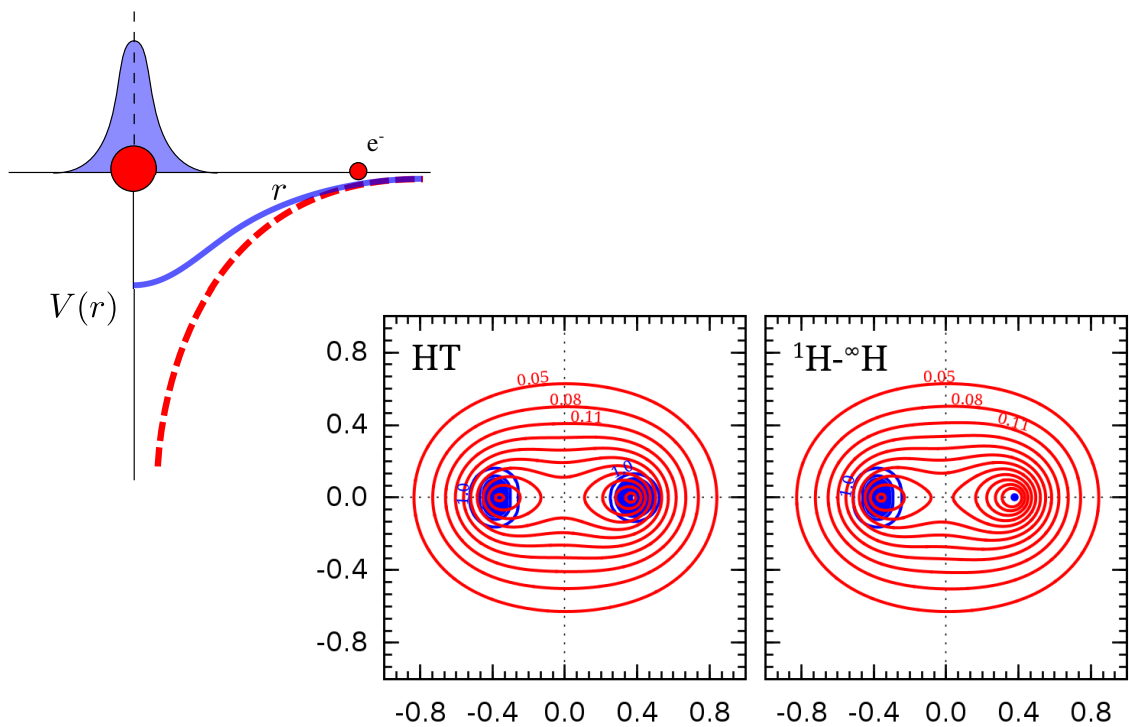
Prefacio	ix
1. Efectos cuánticos nucleares	1
1.1. Teoría	6
1.1.1. Hartree-Fock en estructura electrónica convencional	7
1.1.2. Hartree-Fock incluyendo efectos cuánticos nucleares	10
1.2. Detalles de la implementación	17
1.2.1. Descripción del algoritmo	17
1.2.1.1. Instrucciones de instalación	20
1.2.2. Ejecución del programa	21
1.2.2.1. Fichero de entrada	21
1.2.2.2. Procedimiento APMOMOLPRO	22
1.2.2.3. Interfaz a APMO	25
1.3. Funciones de base nucleares	28
1.3.1. Funciones de base variacionales (VFS)	28
1.3.2. Funciones de base tipo <i>even-tempered</i> (ETBS)	29
1.4. Ejemplos de aplicación	31
1.4.1. Sistema $^4\text{He}_2$	31

1.4.2. Sistema $[\text{HeHHe}]^+$	34
1.4.3. Sistema H_2	38
2. Espectroscopía de <i>clusters</i> de helio dopados	
$\text{He}_N@\text{Cl}_2$, $N \leq 4$	45
2.1. Descripción teórica del sistema	49
2.1.1. Resolución de la ecuación de Schrödinger asociada a los átomos de helio	53
2.1.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger de la molécula dopante	59
2.1.3. Espectro Raman vibro-rotacional	66
2.1.4. Cálculo de las intensidades espectrales	67
2.1.5. Reglas de selección basadas en la paridad	70
2.2. Detalles del algoritmo	71
2.2.1. Descripción del algoritmo	71
2.2.2. Instrucciones de instalación	77
2.2.3. Descripción del programa	77
2.2.3.1. Fichero de entrada	77
2.2.3.2. Ejecución del programa	80
2.3. Resultados y discusión	85
2.3.1. Superficie de energía potencial	85
2.3.2. Ensanchamiento de líneas espectrales	91
2.3.3. Espectroscopía Raman vibro-rotacional	95
2.3.3.1. Molécula diatómica de $\text{Cl}_2(X)$ aislada	98
2.3.3.2. Caso $N=1$, $\text{He}_1@\text{Cl}_2(X)$	99
2.3.3.3. Caso $N=2$, $\text{He}_2@\text{Cl}_2(X)$	103
2.3.3.4. Caso $N=3$, $\text{He}_3@\text{Cl}_2(X)$	107
2.3.3.5. Caso $N=4$, $\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$	110
2.4. Conclusiones	115
2.5. Apéndice. Tablas de niveles FCI-NO y valores esperados de los acoplamientos $\langle L^\pm \rangle$	116

3. Superficies de energía potencial y dinámica nuclear para el estudio de la colisión de una nanogota de helio con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$	123
3.1. Superficie de energía potencial $\text{He@TiO}_2(110)$	126
3.1.1. Modelo periódico	126
3.1.1.1. Parametrización de la superficie de energía potencial	140
3.1.2. Modelo de <i>cluster</i> saturado con átomos de hidrógeno	157
3.1.2.1. Evaluación de la calidad de la base	161
3.1.2.2. Partición de las componentes de la energía de interacción	161
3.1.3. Modelo de <i>cluster</i> embebido	164
3.1.3.1. Funciones de Bloch y funciones de Wannier	165
3.1.3.2. El potencial de <i>embedding</i>	167
3.1.3.3. Interfaz CRYSTAL-MOLPRO	168
3.1.3.4. El potencial de <i>embedding</i> representado por un campo de cargas puntuales	173
3.2. Dinámica de agregados de helio con $\text{TiO}_2(110)$	185
3.2.1. Método TDDFT	186
3.2.2. Método de trayectorias clásicas (CT)	195
3.3. Dinámica de agregados de helio dopados con oro: CT	202
3.4. Conclusiones	212
3.5. Apéndice. Modelo dieléctrico para estimar la componente dispersiva en la interacción $\text{He@TiO}_2(110)$	215
Conclusiones generales	225
Acrónimos	229
Publicaciones	233

CAPÍTULO 1

Efectos cuánticos nucleares



Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la descripción completa de un sistema molecular se obtiene a través de su función de onda asociada, la cual se consigue al resolver de manera analítica la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, en sistemas con un gran número de grados de libertad, como son las moléculas típicas de interés básico en la química, resulta prácticamente imposible. La aproximación de Born-Oppenheimer (BO), permite obtener una función de onda aproximada del sistema molecular al reducir la dimensionalidad del sistema, desacoplando el movimiento electrónico y nuclear, haciendo uso del hecho de que al ser la masa de los núcleos mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es asimismo menor. De este modo, los núcleos “ven” a los electrones como si estos fueran una “nube de carga”, mientras que los electrones sienten a los núcleos como cargas puntuales fijas en el espacio. A partir de esta aproximación se han desarrollado un gran número de aplicaciones en química y física, cuyos resultados presentan una correlación sorprendente con datos experimentales; sin embargo, cuando el acoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear adquiere relevancia, los métodos basados en esta aproximación pueden presentar problemas, los cuales se resuelven generalmente mediante correcciones “a posteriori” a los cálculos de estructura electrónica: por ejemplo, el efecto túnel puede ser estimado a través de la corrección de Bell [22] o mediante correcciones semi-clásicas basadas en los caminos de mínima energía (véase por ejemplo [23]). En particular, es bien conocido que los efectos cuánticos nucleares (NQE) juegan un papel importante en la descripción espectroscópica de agregados de helio dopados, ya que resultados experimentales con la molécula de OCS [24, 25] revelan, que dependiendo de la naturaleza bosónica o fermiónica de los átomos de helio (^4He o ^3He respectivamente), el espectro infrarrojo cambia radialmente, de una alta definición en las bandas de absorción hasta un espectro con una única banda y sin estructura. En el capítulo 2, se describirá una metodología que permite dar cuenta de estos efectos, empleando la aproximación BO de tal forma que los NQE sean incluidos posteriormente a los cálculos de estructura electrónica.

Principalmente, con el objetivo de describir sistemas que involucran puentes de

hidrógeno o procesos con transferencia de hidrógeno, se han desarrollado un gran número de metodologías, donde tanto los núcleos más ligeros, como los electrones, son tratados mecánico-cuánticamente y de manera equivalente, utilizando la imagen de orbitales de una partícula, como una extensión de los esquemas metodológicos de los cálculos de estructura electrónica convencionales. Este enfoque debería permitir incluir los NQE de forma natural, ya que los acoplamientos entre los grados de libertad electrónico y nuclear, que dependen de forma indirecta de la masa y de su estadística de espín, aparecen de forma natural en las ecuaciones.

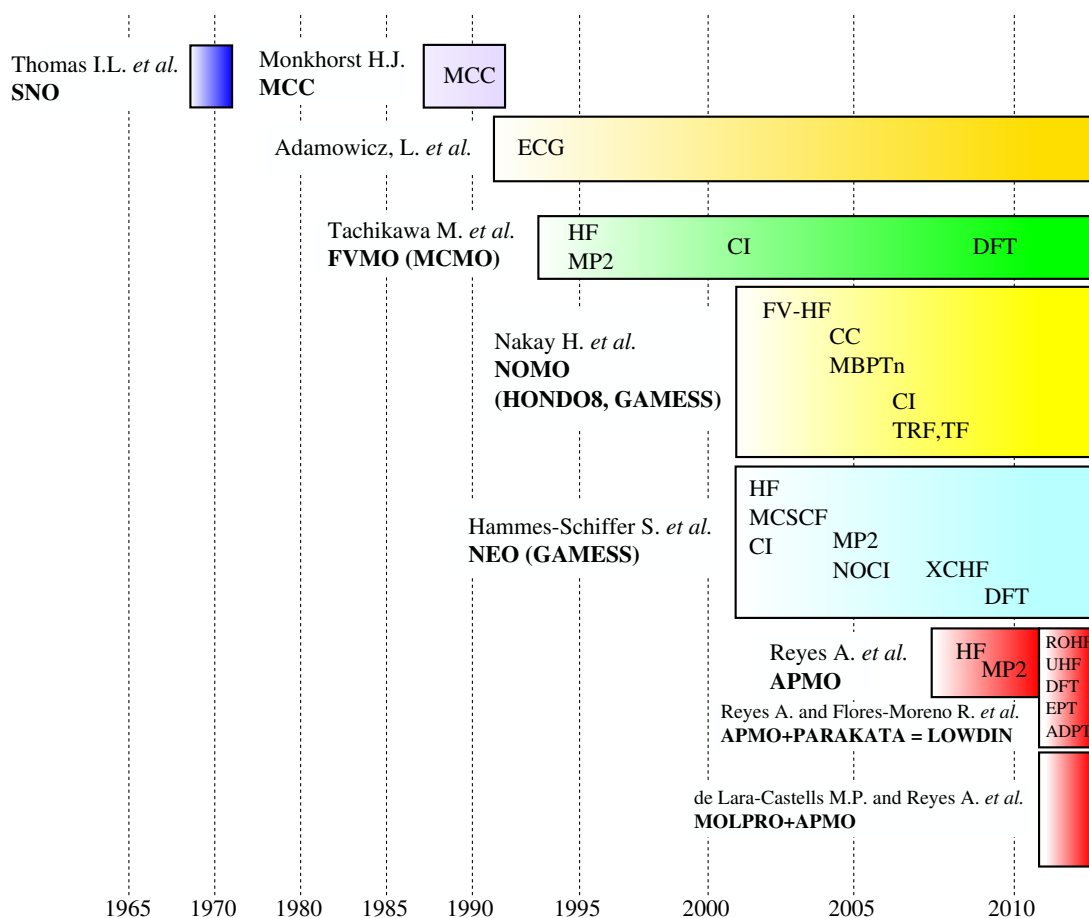


Figura 1.1: Esquema ilustrativo de la evolución temporal, para los desarrollos metodológicos y computacionales en el tratamiento cuántico simultáneo de núcleos y electrones.

La idea original de utilizar orbitales para todas las partículas (electrones y núcleos) y considerarlas al mismo nivel, fue propuesta inicialmente en los años 70, por Thomas y colaboradores [26,27], utilizando orbitales de tipo Slater. En los años

ochenta, Monkhorst [28], propone el método Coupled-Cluster (CC) tanto para los electrones como para los núcleos, motivado por conseguir una metodología no BO a la que se refiere como MCC (Molecular Coupled Cluster). Posteriormente, aparecen dos ramas que abordan el problema de forma diferente:

La primera, desarrolla métodos no BO rigurosos, con la única finalidad de resolver la ecuación de Schrödinger para todas las partículas con la mayor precisión posible. Esto reduce su aplicabilidad a pequeños sistemas atómicos y moleculares, sirviendo como referencia y punto de partida para otros modelos. Este tipo de metodologías, fueron desarrolladas inicialmente por Adamowicz y colaboradores (se puede consultar un resumen en [7, 29]). En base a ellas, la función de onda es obtenida minimizando variacionalmente la energía, mediante el uso de funciones de base Gaussianas explícitamente correlacionadas. Esta base, depende de los modos cuánticos entre partículas, permitiendo eliminar las contaminaciones por rotación y translación del Hamiltoniano. Siguiendo el mismo esquema Mátyus y Reiher [30] han alcanzado precisión espectroscópica en el cálculo de estados rotacionales-vibracionales electrónicos para los sistemas H_2 , H_2^+ y Ps_2 (molécula de positronio).

La segunda, usualmente conocida con el nombre de aproximación de Orbitales Moleculares Nucleares y Electrónicos (ENMO), obtiene de manera simultánea la función de onda nuclear y electrónica, manteniendo la imagen conceptual de orbitales moleculares que se utiliza en los cálculos de estructura electrónica tradicionales, tomando como punto de partida una función de onda núcleo-electrónica, representada por un producto de determinantes y permanentes, según que las partículas sean de naturaleza fermiónica o bosónica respectivamente, manteniendo a los núcleos pesados como cargas puntuales al estilo BO. Los efectos de correlación son incluidos posteriormente, mediante adaptaciones de las técnicas usuales como son, los tratamientos perturbativos de tipo Möller-Plesset, los métodos CC o FCI. Una visión crítica de estas implementaciones y metodologías ha sido publicada por Sherrill y colaboradores [31], y más recientemente por Goli y Shahbazian [32]. Según nuestro conocimiento, la primera implementación de este esquema fue realizada por Tachika-

wa y colaboradores [33], la cual se conoce actualmente como el método de “Orbital Molecular MultiComponente (MCMO)”. Este método, fue extendido por Nakay y colaboradores bajo el nombre de “Orbital Nuclear más Orbital Molecular” (NOMO), incluyendo la eliminación de las contribuciones rotacionales y traslacionales del Hamiltoniano molecular [9,34]. Estas dos implementaciones, incluyeron posteriormente diversas metodologías, como el esquema “completamente variacional” (FV), optimizando tanto los centros como los exponentes de las funciones de base Gaussianas, tratamientos perturbativos como MBTP o MP2 y extensiones de tipo CC o de interacción de configuraciones como MCSCF o FCI. Otro desarrollo computacional y metodológico importante ha sido desarrollado por Hammes-Schiffer y colaboradores durante la última década [35], con su implementación denominada “Orbital Nuclear y Electrónico” (NEO). Esta implementación ha sido incluida dentro del paquete computacional de libre acceso GAMESS [36], comenzando por la aproximación HF para núcleos y electrones (ver por ejemplo [35]). La última versión de esta implementación, permite utilizar funciones Gaussianas explícitamente correlacionadas (NEO-XCHF y NEO-XCHF2) y métodos post-HF tanto perturbativos como variacionales como el método de interacción de configuraciones (CI) no ortogonal [37,38] (NOCI), MCSCF y MP2. Finalmente en los últimos años, con el objetivo de extender esta metodología a grandes sistemas moleculares, la teoría del funcional de la densidad (DFT) multicomponente, inicialmente propuesta por Parr y colaboradores [39], ha sido incluida en las implementaciones NEO [40] y MCMO [41].

Recientemente, Reyes y colaboradores han desarrollado la implementación “Orbital Molecular para Cualquier Partícula” APMO [42,43], en la que ha contribuido el autor de esta tesis. El código original permitía realizar cálculos a nivel HF [42] y posteriormente fue extendido para incluir la correlación inter-partícula a nivel MP2 [43]. La particularidad de APMO, radica en la posibilidad de poder realizar cálculos con mezclas de partículas cuánticas, por ejemplo, considerar en una misma molécula varias especies isotópicas de un átomo o incluir especies exóticas como positrones y muones. Además, esta implementación se ha integrado con el código PARAKATA [11],

creando el paquete llamado `LOWDIN` [44], permitiendo extender el abanico de las metodologías disponibles, incluyendo, por ejemplo, `ROHF` (Hartree-Fock restringido), `UHF` (Hartree-Fock no restringido), `DFT` y la teoría del propagador electrónico (EPT) [45].

El objetivo de este capítulo es dar una descripción de las estrategias que hemos utilizado para lograr una incorporación indirecta (a través de una interfaz), de la aproximación ENMO dentro de paquete computacional `MOLPRO`, permitiendo incorporar los NQE [46, I]. `MOLPRO` ofrece un amplio abanico de métodos para estructura electrónica como por ejemplo, `MPn`, `CC`, `MCSCF` y `FCI`, además de ofrecer diversas opciones para el cálculo de propiedades y sofisticados algoritmos para optimizaciones de geometría, entre muchas otras opciones. El empleo de `MOLPRO` permite obtener una alta precisión para describir los electrones del sistema. Los núcleos más ligeros, son tratado al nivel de teoría `RHF` internamente por el código `APMO`. Mostraremos algunos detalles de la implementación y finalizaremos con la aplicación de este desarrollo a tres sistemas modelo: el dímero de $^4\text{He}_2$, la molécula de $[\text{HeHHe}]^+$ incluyendo las tres sustituciones isotópicas del núcleo de hidrógeno (H) y la molécula diatómica de H_2 con todos sus isotopómeros. Gran parte de los resultados presentados en este capítulo han sido publicados en [46, I].

1.1. Teoría

Como se ha mencionado anteriormente, esta metodología tiene como objetivo mantener la imagen conceptual de las técnicas de estructura electrónica convencional y por lo tanto, es útil para presentar las ecuaciones involucradas. Este es el objetivo de la primera sección. En la siguiente sección, presentaremos la descripción del método de orbitales nucleares y electrónicos, con la finalidad de mostrar la estrecha relación que existe entre las dos metodologías, permitiendo incorporar esta última dentro de un paquete de estructura electrónica convencional. Normalmente nos referiremos a `MOLPRO` como el paquete de estructura electrónica convencional, debido a que hemos implementado esta técnica en este paquete. Sin embargo, ésta es

susceptible de ser implementada en cualquier otro código fuente. De la misma forma, los NQE pueden implementarse a través de otro programa que calcule la función de onda nuclear en MOLPRO.

1.1.1. Hartree-Fock en estructura electrónica convencional

Para establecer una notación homogénea, se realizará un pequeño resumen, sobre la teoría involucrada en un cálculo de estructura electrónica convencional a nivel Hartree-Fock (HF). Para ello considérese una molécula con $|\mathcal{N}|$ núcleos¹ y N electrones, descritos en un sistema de referencia cartesiano de origen arbitrario, con coordenadas \mathbf{r}_γ y \mathbf{r}_i respectivamente ($\gamma \in \mathcal{N}$, $i \in \{1, 2, \dots, N\}$). En el caso particular de un esquema de capa cerrada, la función de onda electrónica es expresada como un determinante de Slater de $N/2$ orbitales moleculares espaciales $\psi(\mathbf{r})$

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N) = \left| \psi_1(\mathbf{r}_1) \overline{\psi_1(\mathbf{r}_2)} \cdots \psi_{N/2}(\mathbf{r}_{N-1}) \overline{\psi_{N/2}(\mathbf{r}_N)} \right\rangle \quad (1.1)$$

De esta forma, es posible demostrar a través del uso del teorema variacional, que la ecuación de Schrödinger asociada al sistema puede ser expresada como un conjunto de ecuaciones monoelectrónicas acopladas, conocidas como las ecuaciones de HF

$$\hat{f}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad \therefore \quad i = 1, 2, \dots, N, N+1, \dots \quad (1.2)$$

donde el operador $\hat{f}(\mathbf{r})$ recibe el nombre del operador de Fock y tiene la siguiente forma explícita

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\hat{\nabla}_{\mathbf{r}}^2 + \sum_{\gamma \in \mathcal{N}} \hat{I}^\gamma(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^{N/2} \left[2\hat{J}_j(\mathbf{r}) - \hat{K}_j(\mathbf{r}) \right] \quad (1.3)$$

donde los operadores $\hat{J}_j(\mathbf{r})$, $\hat{K}_j(\mathbf{r})$ y $\hat{I}^\gamma(\mathbf{r})$ reciben el nombre de operadores de Coulomb, de intercambio y de atracción nuclear, respectivamente. Estos operadores

¹ $|\mathcal{N}|$ representa el cardinal del conjunto \mathcal{N}

pueden expresarse como,

$$\begin{aligned}\hat{J}_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= \left[\int \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) \\ \hat{K}_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= \left[\int \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) \\ \hat{I}^\gamma(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) &= \left[\frac{Z_\gamma}{r_{1\gamma}} \right] \psi_j(\mathbf{r}_1)\end{aligned}\tag{1.4}$$

La forma usual de resolver las ecuaciones (1.2), es introduciendo N_{bf} funciones de base $\phi_\mu(\mathbf{r})$ no ortonormales, para representar cada uno de los orbitales espaciales $\psi_i(\mathbf{r})$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{bf}}} c_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r})\tag{1.5}$$

Esta representación nos permite expresar las ecuaciones de HF (1.2) en forma matricial, obteniéndose las conocidas ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan,

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \quad \therefore \quad \mathbf{F} := \mathbf{K} + \mathbf{I} + \frac{1}{2}\mathbf{G}\tag{1.6}$$

donde \mathbf{F} representa la matriz de Fock, que depende internamente de la matriz de coeficientes \mathbf{C} , debido a las interacciones electrón-electrón. \mathbf{S} es la matriz de solapamiento y $\boldsymbol{\epsilon}$ es una matriz diagonal que contiene las energías de los orbitales. La matriz \mathbf{K} representa la energía cinética, \mathbf{I} la atracción nuclear y \mathbf{G} la interacción inter-electrónica, que internamente involucra tanto la interacción de Coulomb como

la de intercambio. La forma explícita de los elementos matriciales asociados es:

$$\begin{aligned}
 S_{\mu\nu} &:= \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 K_{\mu\nu} &:= \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 I_{\mu\nu} &:= \sum_{\gamma \in \mathcal{N}} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \left[\frac{Z_\gamma}{r_{1\gamma}} \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 G_{\mu\nu} &:= \sum_{\lambda, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}} P_{\lambda\sigma} \left[(\phi_\mu \phi_\nu | \phi_\lambda \phi_\sigma) - \frac{1}{2} (\phi_\mu \phi_\sigma | \phi_\lambda \phi_\nu) \right]
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

donde, se ha introducido la matriz densidad reducida de primer orden \mathbf{P} , cuyos elementos, para el caso particular de un sistema de capa cerrada, toman la siguiente forma

$$P_{\mu\nu} := 2 \sum_{k=1}^{N/2} c_{\mu k}^* c_{\nu k} \tag{1.8}$$

y además, una forma reducida de expresar las siguientes integrales, conocidas como “integrales bielectrónicas”

$$(\phi_\mu \phi_\nu | \phi_\lambda \phi_\sigma) := \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \tag{1.9}$$

Finalmente, la energía electrónica se expresa como

$$E_e := \text{tr} \left[\mathbf{P} \left(\mathbf{K} + \mathbf{I} + \frac{1}{2} \mathbf{G} \right) \right] + \sum_{I, J \in \mathcal{N}} \frac{Z_I Z_J}{r_{I, J}}, \tag{1.10}$$

incluyendo convenientemente la contribución de la repulsión internuclear. Esta expresión nos permitirá establecer una relación directa con la energía obtenida para el caso en que los núcleos se consideren como partículas cuánticas, como se verá en la siguiente sección.

En particular, es apropiado comentar que en adelante, se utilizarán funciones Gaussianas cartesianas. Todas la integrales necesarias con este tipo de base están publicadas en un artículo de Obara y Saika [47]. También se puede conseguir una

formulación más reciente en [48]. El paquete computacional MOLPRO, tiene disponible el uso de este tipo de integrales mediante la opción *cartesian* (véase el manual de usuario [49]) y son las únicas que están implementadas en APMO. Explícitamente, estas funciones obedecen a la siguiente expresión:

$$\phi_\mu(\mathbf{r}) = \mathfrak{N}(\zeta, \mathbf{n})(x - R_x)^{n_x}(y - R_y)^{n_y}(z - R_z)^{n_z}e^{-\zeta(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2} \quad (1.11)$$

donde $\mathbf{R} = \{R_x, R_y, R_z\}$ representa el origen de la función, que en principio es arbitrario. Sin embargo, en cálculos de estructura electrónica convencional, se suelen referir a la posición de los núcleos. En la ecuación (1.11), $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ es un vector cuyos componentes son números enteros positivos relacionados con los números cuánticos asociados al momento angular, de tal forma que su suma $\lambda = n_x + n_y + n_z$, permite etiquetar a estas funciones de acuerdo al código $\{s, p, d, \dots\}$, según λ tome los valores $\{0, 1, 2, \dots\}$. $\mathfrak{N}(\zeta, \mathbf{n})$ es la constante de normalización y ζ es el exponente orbital, que está relacionado con la anchura de la Gaussiana.

1.1.2. Hartree-Fock incluyendo efectos cuánticos nucleares

Continuando con el sistema de \mathcal{N} núcleos y N electrones, es necesario dividir el sistema en dos conjuntos según su especie: especies cuánticas \mathcal{Q} y especies clásicas \mathcal{C} . Adicionalmente, cada especie es un conjunto de partículas físicas o “tipo de partículas” que comparten los mismos valores de masa y carga. Por ejemplo, en la figura 1.2 se muestra la molécula H_3O_2^- con una substitución isotópica en los núcleos de hidrógeno. Considerando los núcleos de oxígeno como partículas clásicas, la clasificación por especies, sería

$$\mathcal{C} = \{O\} \quad \mathcal{Q} = \{H, T, e^-\} \quad (1.12)$$

Cada elemento de estos conjuntos se corresponde con un tipo de partícula y representa a un conjunto de partículas físicas, de la siguiente forma

$$\begin{aligned} O &= \{O_1, O_2\} & H &= \{H_1, H_2\} \\ T &= \{T_1\} & e &= \{e_1, e_1, \dots, e_{18}\} \end{aligned} \quad (1.13)$$

La clasificación por especies es útil, ya que permite asociar una función de onda y

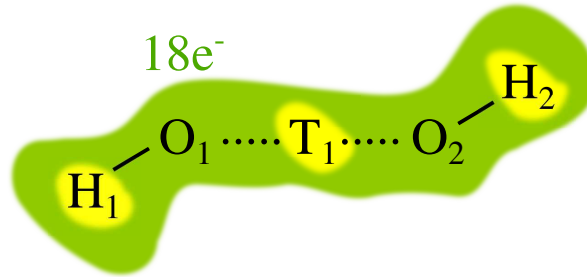


Figura 1.2: Diagrama esquemático de la molécula $H_3O_2^-$ mostrando la división en diferentes partículas físicas.

valores de carga y masa para cada elemento del conjunto \mathcal{Q} . Asimismo, la división en tipos, permite acceder a las coordenadas de las partículas físicas que lo componen. De este modo, suponiendo que la función de onda total del sistema pueda ser expresada como un producto de funciones, cada una asociada a una especie cuántica α con coordenadas $\{\mathbf{r}^\alpha\} = \mathbf{r}_1^\alpha, \mathbf{r}_2^\alpha, \dots, \mathbf{r}_{N_\alpha}^\alpha$, se tiene que

$$\Psi(\{\mathbf{r}^\alpha\}, \{\mathbf{r}^\beta\}, \dots) = \prod_{\alpha \in \mathcal{Q}} \Phi^\alpha(\{\mathbf{r}^\alpha\}) \quad \therefore \quad \alpha, \beta \in \mathcal{Q} \quad (1.14)$$

donde la forma específica de cada función $\Phi^\alpha(\{\mathbf{r}^\alpha\})$ dependerá de la naturaleza fermiónica o bosónica de las partículas involucradas y de su esquema de ocupación. En este trabajo consideramos únicamente una configuración de capa cerrada para los electrones

$$\Phi^\alpha(\{\mathbf{r}^\alpha\}) = \left| \psi_1(\mathbf{r}_1^\alpha) \overline{\psi_1(\mathbf{r}_2^\alpha)} \cdots \psi_{N_\alpha/2}(\mathbf{r}_{N_\alpha-1}^\alpha) \overline{\psi_{N_\alpha/2}(\mathbf{r}_{N_\alpha}^\alpha)} \right\rangle_- \quad (1.15)$$

mientras que los núcleos serán descritos mediante una configuración con el máximo espín.

$$\Phi^\alpha(\{\mathbf{r}^\alpha\}) = \left| \psi_1(\mathbf{r}_1^\alpha) \psi_2(\mathbf{r}_2^\alpha) \cdots \psi_{N_\alpha}(\mathbf{r}_{N_\alpha}^\alpha) \right\rangle_\pm \quad (1.16)$$

Los signos \pm indican la naturaleza bosónica o fermiónica de las partículas. El símbolo $|\cdots\rangle_-$ corresponde estrictamente a un determinante de Slater (antisimétrico bajo un intercambio de coordenadas) y $|\cdots\rangle_+$ a un permanente (simétrico bajo un intercambio de coordenadas).

La definición anterior de la función de onda, permite obtener mediante un procedimiento completamente análogo al caso electrónico, las siguientes ecuaciones acopladas de HF para cada especie α .

$$\hat{f}^\alpha(\mathbf{r})\psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\alpha\psi_i^\alpha(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N^\alpha, N^\alpha + 1, \dots \quad (1.17)$$

donde el operador de Fock asociado, se expresa como

$$\begin{aligned} \hat{f}^\alpha(\mathbf{r}) = & -\frac{1}{2M_\alpha}\hat{\nabla}_\mathbf{r}^2 + \sum_{\gamma \in \mathcal{C}} \sum_{j \in \gamma} \hat{I}_j^{(\alpha, \gamma)}(\mathbf{r}) \\ & + \sum_{\beta \in \mathcal{Q}} \sum_{j \in \beta} \hat{J}_j^{(\alpha, \beta)}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left[\hat{J}_j^{(\alpha, \alpha)}(\mathbf{r}) \pm \hat{K}_j^{(\alpha, \alpha)}(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (1.18)$$

y los operadores de Coulomb $J_i^{(\alpha, \beta)}(\mathbf{r})$ e intercambio $K_i^{(\alpha, \alpha)}(\mathbf{r})$, tienen formas equivalentes a las encontradas en estructura electrónica convencional. La diferencia reside en la consideración de las interacciones entre diferentes especies cuánticas (α, β) , dando lugar a un acoplamiento a través del tercer término de la expresión (1.18).

La forma explícita de estos operadores son

$$\begin{aligned}
 J_i^{(\alpha,\beta)}(\mathbf{r}_1)\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) &= \left[\int \psi_i^{\beta*}(\mathbf{r}_2) \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{12}} \psi_i^\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) \\
 K_i^{(\alpha,\alpha)}(\mathbf{r}_1)\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) &= \left[\int \psi_i^{\alpha*}(\mathbf{r}_2) \frac{Z_\alpha Z_\alpha}{r_{12}} \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) \\
 I_i^{(\alpha,\gamma)}(\mathbf{r}_1)\psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1) &= \left[\frac{Z_\alpha Z_\gamma}{r_{1\gamma}} \right] \psi_j^\alpha(\mathbf{r}_1)
 \end{aligned} \quad \alpha, \beta \in \mathcal{Q} \quad (1.19)$$

siendo Z_α la carga de la especie α , por ejemplo, $Z_e = -1$, $Z_H = 1$. De la misma forma, introduciendo N_{bf}^α funciones de base no ortonormales para cada especie cuántica α

$$\psi_i^\alpha(1) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{bf}}^\alpha} c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu^\alpha(1) \quad (1.20)$$

se llega a la forma matricial de las ecuaciones de tipo Hartree-Fock

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S}^\alpha \mathbf{C}^\alpha \epsilon^\alpha \quad \therefore \quad \mathbf{F}^\alpha = \mathbf{K}^\alpha + \mathbf{I}^\alpha + \mathcal{J}^\alpha + \frac{1}{2} \mathbf{G}^\alpha. \quad (1.21)$$

Estas ecuaciones, se resuelven iterativamente para todas las especies hasta obtener una convergencia global. Los elementos matriciales asociados vienen dados por

$$\begin{aligned}
 K_{\mu\nu}^\alpha &:= \int \phi_\mu^{\alpha*}(1) \left[-\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu^\alpha(1) d\mathbf{r}_1 \\
 I_{\mu\nu}^\alpha &:= \sum_{\gamma \in \mathcal{C}} \int \phi_\mu^{\alpha*}(1) \left[\frac{Z_\alpha Z_\gamma}{r_{1\gamma}} \right] \phi_\nu^\alpha(1) d\mathbf{r}_1 \\
 \mathcal{J}_{\mu\nu}^\alpha &:= \sum_{\beta \in \mathcal{Q}} \sum_{\lambda, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}^\beta} \mathcal{P}_{\lambda\sigma}^\beta (\phi_\mu^\alpha \phi_\nu^\alpha | \phi_\lambda^\beta \phi_\sigma^\beta) \\
 G_{\mu\nu}^\alpha &:= \sum_{\lambda, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}^\alpha} P_{\lambda\sigma}^\alpha \left[(\phi_\mu^\alpha \phi_\nu^\alpha | \phi_\lambda^\alpha \phi_\sigma^\alpha) \pm \frac{1}{\eta^\alpha} (\phi_\mu^\alpha \phi_\sigma^\alpha | \phi_\lambda^\alpha \phi_\nu^\alpha) \right]
 \end{aligned} \quad (1.22)$$

donde los elementos matriciales de las matrices de densidad, de primer orden y de

las integrales entre especies tienen la siguiente expresión

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} := \eta^{\alpha} \sum_{k=1}^{N_{\text{occ}}} c_{\mu k}^{\alpha*} c_{\nu k}^{\alpha} \quad (1.23)$$

$$(\phi_{\mu}^{\alpha} \phi_{\nu}^{\alpha} | \phi_{\lambda}^{\beta} \phi_{\sigma}^{\beta}) := \int \phi_{\mu}^{\alpha*}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}^{\alpha}(\mathbf{r}_1) \left[\frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{12}} \right] \phi_{\lambda}^{\beta*}(\mathbf{r}_2) \phi_{\sigma}^{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.24)$$

donde el parámetro η^{α} se selecciona de acuerdo al esquema de ocupación. Por ejemplo, para una configuración electrónica de capa cerrada $\eta^{\alpha} = 2$, y para una configuración nuclear con espín máximo $\eta^{\alpha} = 1$. La energía total del sistema viene dada por la expresión:

$$E = \sum_{\alpha \in \mathcal{Q}} \text{tr} [\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{F}^{\alpha}] + \sum_{\gamma, \rho \in \mathcal{C}} \frac{Z_{\gamma} Z_{\rho}}{r_{\gamma\rho}} \quad (1.25)$$

Sin embargo, es más conveniente utilizar la magnitud de energía electrónica, definida como,

$$\begin{aligned} E_e = & \text{tr} \left[\mathbf{P}^e \left(\mathbf{K}^e + \mathbf{I}^e + \mathcal{J}^e + \frac{1}{2} \mathbf{G}^e \right) \right] \\ & + \sum_{\alpha \neq e} \left\{ \text{tr} \left[\mathbf{P}^{\alpha} \left(\mathbf{I}^{\alpha} + \frac{1}{2} \mathbf{G}^{\alpha} \right) \right] + \frac{1}{2} \left[\text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha} \mathcal{J}^{\alpha}) - \text{tr}(\mathbf{P}^e \mathcal{J}^e) \right] \right\} \\ & + \sum_{\gamma, \rho \in \mathcal{C}} \frac{Z_{\gamma} Z_{\rho}}{r_{\gamma\rho}} \end{aligned} \quad (1.26)$$

donde los términos $\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{I}^{\alpha}$ y $\frac{1}{2} \mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}$, en el límite de masa infinita, adoptan la misma expresión que la repulsión “clásica” de Coulomb

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha \neq e} \text{tr} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{I}^{\alpha}) & \xrightarrow{m^{\alpha} \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{N^{\alpha}} \sum_{\gamma \in \mathcal{C}} \frac{Z^{\alpha} Z^{\gamma}}{|\mathbf{r}_i^{\alpha} - \mathbf{r}_j^{\gamma}|} \\ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq e} \text{tr} (\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}) & \xrightarrow{m^{\alpha} \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{N^{\alpha}-1} \sum_{j=i}^{N^{\alpha}} \frac{Z^{\alpha} Z^{\alpha}}{|\mathbf{r}_i^{\alpha} - \mathbf{r}_j^{\alpha}|} \end{aligned} \quad (1.27)$$

y el término $\frac{1}{2} [\text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha} \mathcal{J}^{\alpha}) - \text{tr}(\mathbf{P}^e \mathcal{J}^e)]$ evita el doble recuento de las interacciones

dentro del operador \mathcal{J}^e . Esta definición de la energía permite establecer una relación directa con los cálculos convencionales de estructura electrónica. En otras palabras, eliminamos las contribuciones de energía cinética de los núcleos cuánticos, ya que esta última contribución no tiene su equivalente.

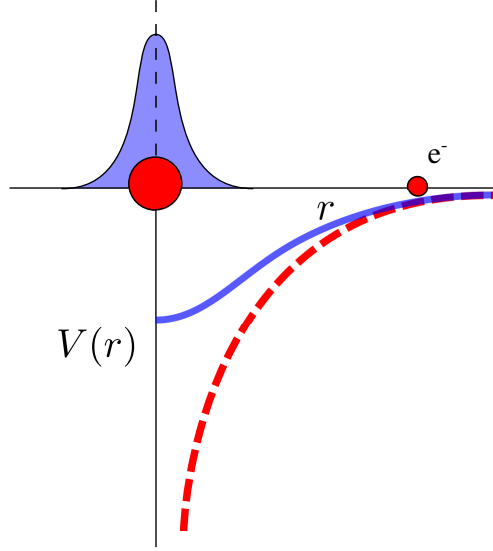


Figura 1.3: Imagen esquemática que ilustra la interacción electrostática $V(r)$ entre un electrón “testigo” (círculo pequeño rojo) y un núcleo. El núcleo puede ser representado bien como una carga puntual (círculo rojo grande) o bien como una distribución de carga con un perfil Gausiano (área en azul).

Comparando las ecuaciones (1.26) y (1.10), puede observarse que, haciendo las siguientes equivalencias

$$\begin{aligned}
\mathbf{K} &\Leftarrow \mathbf{K}^e \\
\mathbf{G} &\Leftarrow \mathbf{G}^e \\
\mathbf{I} &\Leftarrow \mathbf{I}^e + \mathcal{J}^e \\
\sum_{I,J \in \mathcal{N}} \frac{Z_I Z_J}{r_{I,J}} &\Leftarrow \sum_{\alpha \neq e} \left\{ \text{tr} \left[\mathbf{P}^\alpha (\mathbf{I}^\alpha + \mathbf{G}^\alpha) \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \left[\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathcal{J}^\alpha) - \text{tr}(\mathbf{P}^e \mathcal{J}^e) \right] \right\} + \sum_{\gamma, \rho \in \mathcal{C}} \frac{Z_\gamma Z_\rho}{r_{\gamma, \rho}}
\end{aligned} \tag{1.28}$$

es sencillo introducir los efectos de los núcleos considerados como cuánticos en un

programa de estructura electrónica convencional, por ejemplo **MOLPRO**, en virtud del carácter monoelectrónico del operador de interacción \mathcal{J}^e . **MOLPRO** ofrece una gran variedad de métodos altamente correlacionados de estructura electrónica. De esta forma, una vez realizadas las modificaciones de la ecuación (1.28), los electrones son correlacionados, generando una matriz de densidad mejorada $P_{\nu\mu}^e$, que permite calcular una nueva matriz $\mathcal{J}_{\nu\mu}^\alpha$ (ver ecuación (1.22)). De este modo, se consigue que los núcleos considerados como cuánticos respondan a los efectos de correlación electrónica. El proceso se repite hasta obtener convergencia. El producto final es una distribución nuclear adaptada al campo generado por los electrones correlacionados. Como se puede observar esquemáticamente en la figura (1.3), la inclusión del factor \mathcal{J}^e , mediante los términos de la matriz \mathbf{I} , tiene el efecto final de sustituir la interacción “desnuda” de Coulomb entre los electrones y los núcleos por una interacción de Coulomb “vestida” como consecuencia de la distribución de carga nuclear.

Como se había comentado anteriormente, se han utilizado funciones de base Gaussianas cartesianas (ver ecuación 1.11), debido a que son las únicas que están implementadas en el paquete **APMO** y se encuentran de manera opcional en el paquete **MOLPRO**. En esta ocasión, los núcleos son representados por una distribución $\rho(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ y en el límite de masa infinita, esta distribución se debe convertir en una función tipo delta de Dirac $\delta(\mathbf{R})$ centrada en el origen \mathbf{R} . De ésta forma, este origen se ha seleccionado convenientemente de modo que coincida con las posiciones atómicas en el caso de estructura electrónica convencional. Por consiguiente, la estrategia consiste en considerar como geometría inicial la optimizada al describir a los núcleos como partículas puntuales a “la Born-Oppenheimer”, para luego, establecer estas posiciones como origen de las funciones de base tanto electrónicas como nucleares.

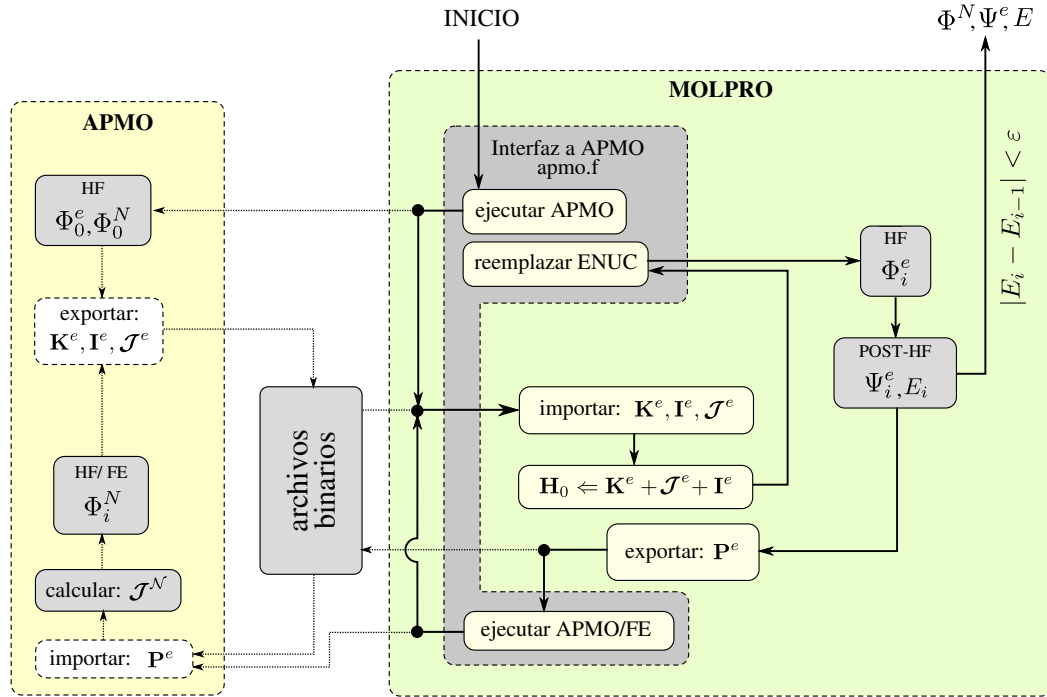


Figura 1.4: Diagrama de flujo de la interfaz APMO-MOLPRO. Φ_0^N se refiere a la función de onda nuclear de forma general para simplificar la notación, pero se debe tener presente que es un producto de funciones, cada uno asociada a una especie cuántica según la ecuación (1.14). Dentro del recuadro de APMO, los procedimientos en color blanco, han sido las modificaciones descritas en este trabajo. La interfaz `apmo.f` es un programa desarrollado dentro del paquete MOLPRO, el resto de recuadros, se corresponden con las “llamadas” a procedimientos estándar disponibles en MOLPRO desde el fichero de entrada.

1.2. Detalles de la implementación

1.2.1. Descripción del algoritmo

En la figura (1.4), se muestra un diagrama de flujo de la interfaz APMOLPRO. A continuación, describiremos paso a paso el proceso:

1. MOLPRO obtiene todos los parámetros necesarios para el cálculo desde el fichero de entrada (funciones de base, geometría molecular, métodos a utilizar, etc.), en lenguaje MOLPRO.
2. MOLPRO, a través de la interfaz `apmo.f` añadida a su código fuente, crea el fichero de entrada APMO y las funciones de base tanto nucleares como electrónicas en formato XML (formato reconocido por APMO) y “ordena” a APMO que reali-

ce un cálculo de tipo HF. Las funciones de onda de los electrones Φ_0^e y de los núcleos Φ_0^N son entonces calculadas, al igual que las matrices electrónicas \mathbf{K}^e , \mathbf{I}^e y \mathcal{J}^e .

3. Dentro del programa **APMO** se ha incluido la opción *exportar* para permitir archivar en ficheros binarios a las matrices \mathbf{K}^e , \mathbf{I}^e y \mathcal{J}^e , según el formato de **MOLPRO**. En este paso ha sido necesario reorganizar los elementos matriciales, siguiendo el esquema mostrado en la tabla (1.1).

APMO	MOLPRO
s	s
p_x, p_y, p_z	p_x, p_y, p_z
$d_{xx}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yy}, d_{yz}, d_{zz}$	$d_{xx}, d_{yy}, d_{zz}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$
$f_{xxx}, f_{xxy}, f_{xxz}, f_{xyy}, f_{xyz},$ $f_{xzz}, f_{yyy}, f_{yyz}, f_{yzz}, f_{zzz}$	$f_{xxx}, f_{yyy}, f_{zzz}, f_{xxy}, f_{xxz},$ $f_{xyy}, f_{yyz}, f_{xzz}, f_{yzz}, f_{yzz}$
$g_{xxxx}, g_{xxyy}, g_{xxzz}, g_{xxyx}, g_{xxyy},$ $g_{xxzz}, g_{xyyx}, g_{xyyy}, g_{xyzz}, g_{xzzx},$ $g_{yyyy}, g_{yyyz}, g_{yyzx}, g_{yyzy}, g_{zzzz}$	$g_{xxxx}, g_{yyyy}, g_{zzzz}, g_{xxyy}, g_{xxzz},$ $g_{xyyy}, g_{yyyz}, g_{xzzz}, g_{yzzz}, g_{xxyy},$ $g_{xxzz}, g_{yyyz}, g_{xxyz}, g_{xyyz}, g_{xyzz}$

Tabla 1.1: Comparación entre la organización de las funciones de base según **APMO** y **MOLPRO**, permitiendo establecer las reglas de conversión de un programa al otro.

4. **MOLPRO** “lee” las matrices \mathbf{K}^e , \mathbf{I}^e y \mathcal{J}^e , desde los ficheros binarios, mediante la opción *import* [49] y sustituye el Hamiltoniano monoelectrónico \mathbf{H}_0 por la suma de estas matrices, a través de la opción *matrop*.
5. Debido a que la variable ENUC (energía nuclear) en **MOLPRO** no puede ser modificada desde el fichero de entrada, se hace una llamada interna a funciones en `apmo.f` que permiten hacerlo. De este modo, la energía nuclear es reemplazada según la última ecuación de (1.28). Los valores necesarios, son obtenidos desde el fichero de salida del cálculo de **APMO**, automáticamente.
6. Desde **MOLPRO**, se realiza un cálculo HF para reconstruir la función de onda electrónica monodeterminantal Φ_i^e , que en esta fase ya contiene información

sobre los NQE. Particularmente, la energía obtenida en este paso debe coincidir exactamente con la energía calculada por **APMO**. Esto es una prueba para verificar que todos los pasos anteriores han sido realizados correctamente.

7. La función de onda electrónica es entonces correlacionada mediante alguna de las técnicas post-HF disponibles en el paquete **MOLPRO**. Sin embargo, para describir la relajación de los núcleos como respuesta al nuevo campo electrónico, es necesario acceder a la matriz de densidad reducida de primer orden correlacionada. Sólo algunos métodos de **MOLPRO** ofrecen esta facilidad, por ejemplo: CCSD, MCSCF, MRCI y FCI.
8. La matriz de densidad \mathbf{P}^e es almacenada en disco en formato binario y **MOLPRO**, a través de la interfaz `apmo.f`, ordena a **APMO** realizar un cálculo HF. En esta fase sin embargo se congelan los electrones (HF/FE = Hartree-Fock frozen electrons) y se permite la relajación nuclear únicamente. De nuevo se debe importar la matriz de densidad mediante la reorganización de sus elementos matriciales según la tabla (1.1). Esto es necesario para obtener la matriz de interacción entre los electrones y el resto de las especies cuánticas \mathcal{J}^N .
9. La nueva función de onda nuclear Φ^N , ya adaptada a la función de onda electrónica correlacionada, establece el nuevo punto de partida para realizar el proceso tantas veces como sea necesario, hasta que la energía obtenida del cálculo post-HF difiera menos que un cierto valor de tolerancia previamente establecido ε .
10. El producto final, es una función de onda electrónica correlacionada y una función de onda nuclear adaptada a ella, con un valor de energía asociada. Estas funciones pueden ser utilizadas para calcular cualquier propiedad disponible en **MOLPRO** (para el caso electrónico) o en **APMO** (para el caso nuclear). Además, se han incluido las siguientes posibilidades: (1) emplear funciones fantasma (opción *dummy*) para realizar cálculos mediante la corrección por BSSE (Basis set superposition error) siguiendo el esquema de Boys y Bernardi [50], (2)

optimizar las posiciones nucleares, correspondientes en estructura electrónica convencional a optimizaciones de geometría (opción *optg*) y (3) optimizar las funciones de base nucleares mediante la opción *minimize*.

1.2.1.1. Instrucciones de instalación

Previamente es necesario tener instalada la versión binaria de APMO, disponible por solicitud a areyesv@bt.unal.edu.co y una versión compilada e instalada del código fuente de MOLPRO, para los detalles, puede consultarse el manual de usuario disponible en la web [49]. La interfaz APMO-MOLPRO es distribuida en un fichero *.tar.gz* adjunta a este trabajo o disponible por solicitud a Pilar.deLara.Castells@csic.es. En plataformas Linux, se descomprime el fichero mediante los siguientes comandos

```
$ tar xvfz apmolpro-2012.tar.gz
$ cd apmolpro
$ ls
apmo.f          DT-even-5spd.com  onlyapmo.com  repNucBasisSet.sh
apmolpro.com    DT-even-5spd.out  README
```

Los pasos a seguir para su instalación, son los siguientes:

1. Modificar el fichero `molpro2009.1/src/util/driver.f`. Desde la línea 594 se deben agregar tres líneas más para llamar a APMO:

<pre>592 if(cmdset.eq.'USER') then 593 call user 594 goto 30</pre>	<pre>if(cmdset.eq.'USER') then call user goto 30 else if(cmdset.eq.'APMO') then call apmo goto 30</pre>
---	---

2. Se dispone el fichero de la interfaz a APMO (`apmo.f`) en el directorio del código fuente de MOLPRO, normalmente `molpro2009.1/src/util/`
3. Se registra el comando APMO, agregando la siguiente línea al final del fichero: `molpro2009.1/lib/commands.registry`

```
{set=commandset,commandset='APMO',commands='APMO',
 directives='UPDATE,FROZEN,SPECIES,NUCBASIS,LOAD,SAVE,CHARGE,MOLDEN',
 options='NONE'}
```

4. Se compila e instala MOLPRO suponiendo que MOLPRO ya ha sido configurado previamente para la arquitectura local

```
$ make && make install
```

5. Se dispone el *script* repNucBasisSet.sh en algún lugar de la variable \$PATH, por ejemplo \$HOME/bin. Este *script* permite la replicación del mismo conjunto de base a todas las especies isotópicas disponibles en APMO y será internamente llamado por MOLPRO

```
$ cp repNucBasisSet.sh $HOME/bin/
```

6. El fichero de la interfaz APMOLPRO (apmolpro.com) se ubican en un lugar arbitrario pero de fácil acceso, por ejemplo,

```
$ cp apmolpro.com $HOME/.apmolpro/
```

7. El programa ya está listo para utilizar.

1.2.2. Ejecución del programa

1.2.2.1. Fichero de entrada

El fichero de entrada corresponde a un input usual de MOLPRO, donde todas las opciones y comandos disponibles de MOLPRO pueden ser utilizados, particularmente la forma de definir la geometría del sistema. En cuanto a la interfaz MOLPRO, su estructura está dividida básicamente en dos partes: La primera corresponde a un *procedimiento* en lenguaje MOLPRO, incluido dentro del fichero apmolpro.com, al que nos referiremos como el “procedimiento APMO-MOLPRO” y la segunda corresponde al comando *apmo* que permite gestionar toda la interacción con el paquete APMO de forma transparente para el usuario, al que nos referiremos como la “interfaz a APMO”.

1.2.2.2. Procedimiento APMOMOLPRO

Si se han seguido las recomendaciones sugeridas en la sección de “instrucciones de instalación”, el fichero `apmolpro.com` estará localizado en `$HOME/.apmolpro`. Es cómodo crear un enlace simbólico a este fichero dentro del mismo directorio de trabajo. De este modo este procedimiento queda disponible, insertando su contenido mediante el comando `include`. Para hacer al procedimiento `apmolpro` funcional, se necesitan especificar los siguientes parámetros:

- **APMOLPRO_maxit**

Selecciona el número máximo de los ciclos que involucra la relajación nuclear en el campo electrónico correlacionado. El valor recomendado es de 30.

- **APMOLPRO_tol**

Criterio de convergencia para la energía. Los ciclos de relajación nuclear son detenidos si el cambio en la energía es menor que `APMOLPRO_tol`. El valor recomendado es `1e-6`.

- **APMOLPRO_hforb**

Registro para almacenar la información de los cálculos HF involucrados. Puede utilizarse el valor por omisión de `MOLPRO 2100.2`.

- **APMOLPRO_dm**

Registro para almacenar la matriz densidad obtenida del cálculo post-HF. El valor recomendado es un número alto para evitar que interfiera con alguno de los métodos de `MOLPRO`, por ejemplo, `21400.2`.

El procedimiento `apmolpro`, gestiona internamente todo el manejo de ficheros binarios y el proceso iterativo para la relajación nuclear. Sin embargo, estos dependen del sistema en particular y de los métodos post-HF que se deseen utilizar, haciendo necesario especificar estos parámetros mediante la definición de los siguientes procedimientos:

- `{APMOLPRO_begin;}`

Establece los parámetros necesarios para la primera llamada a `APMO`, permitiendo construir la función de onda nuclear y guardar las matrices \mathbf{K}^e , \mathbf{I}^e , \mathcal{J}^e . Sin embargo en este caso el nombre de los ficheros debe ser `KCOUP`, `ICOU` y `JCOUP`, respectivamente.

- `{APMOLPRO_enuc;}`

Mediante una llamada a `APMO` se obtienen los parámetros necesarios para actualizar el valor de la energía nuclear, modificando la variable `ENUC` de `MOLPRO`. Este procedimiento será llamado internamente en cada paso de la relajación nuclear.

- `{APMOLPRO_nrelax;}`

Debe incluirse una llamada a `APMO`, estableciendo los parámetros del cálculo HF con electrones congelados. Este procedimiento será llamado internamente en cada paso de la relajación nuclear.

- `{APMOLPRO_cMethod;}`

Permite seleccionar el método post-HF para obtener la matriz de densidad que se utilizará en el proceso de relajación nuclear. Este procedimiento será llamado internamente en cada paso de la relajación nuclear.

- `{APMOLPRO_eMethod;}`

Permite seleccionar el método post-HF a utilizar una vez que se haya alcanzado la convergencia. El valor de energía obtenido corresponderá a la energía electrónica final, la cual se almacenará en la variable `energy` y la energía cinética nuclear en la variable `KNUC`.

A continuación mostramos un fichero de entrada (input de `MOLPRO`), correspondiente a la molécula de $[\text{HeHHe}]^+$, manteniendo como partículas clásicas o puntuales a los núcleos de helio (esto se consigue seleccionando “`DIRAC`” como función base, según la nomenclatura `APMO`) y como partícula cuántica el núcleo de hidrógeno

(protio). Se ha utilizado el método CCSD para crear la matriz de densidad sobre la cual se realiza la relajación nuclear incluyéndose las excitaciones triples de forma perturbativa en la obtención de la energía final con el método CCSD(T). En adelante, si se utilizan diferentes métodos para obtener la matriz de densidad y la energía final, se simbolizará de la siguiente forma CCSD(T){CCSD}. En el caso de que no sea especificado, se indica que se ha utilizado el mismo método en los dos procedimientos.

```
include apmolpro.com

APMOLPRO_maxit = 30
APMOLPRO_tol = 1e-6
APMOLPRO_hforb = 2100.2
APMOLPRO_dm = 21400.2

APMOLPRO_begin={
    {apmo
        species H_1,He_4,He_4
        nucbasis nucbasis,dirac,dirac
        save I,ICOUP
        save J,JCOUP
        save K,KIN
    }
}

APMOLPRO_enuc={
    {apmo
        update enuc H_1
    }
}

APMOLPRO_nrelax={
    {apmo
        load den EDEN
        frozen e-
        species H_1,He_4,He_4
        nucbasis nucbasis,dirac,dirac
    }
}

APMOLPRO_eMethod={
    ccsd(t)
}

APMOLPRO_cMethod={
    {ccsd
        dm $APMOLPRO_dm
    }
}
```

1.2.2.3. Interfaz a APMO

Como se ha mencionado anteriormente, se ha creado una interfaz al programa APMO (`apmo.f`), a la que se puede acceder desde el fichero de entrada MOLPRO (input) mediante el comando *apmo*

```
{apmo
  DIRECTIVAS
}
```

Siguiendo el formato estándar de los comandos de MOLPRO, las directivas actualmente disponibles son las siguientes:

- **SPECIES** *nuc1,nuc2,...*

Selecciona la identidad de cada uno de los núcleos considerados. La lista *nuc1,nuc2,...* sigue el mismo orden que los átomos introducidos en la sección de geometría (comando **geometry**) y permite seleccionar las especies isotópicas bajo consideración, independientemente de si es o no seleccionada como una partícula cuántica. Obviamente, si la partícula es seleccionada como clásica (ver **NUCBASIS**), esta opción no tendrá ningún efecto. Cada elemento de la lista *nuc1,nuc2,...* se denomina de acuerdo con la siguiente nomenclatura: **S_A**, donde **S** corresponde al símbolo del átomo y **A** al número másico o número de masa. Por ejemplo, el núcleo del isótopo de ³He, es expresado como **He_3**. Si no se especifica el número másico (por ejemplo, **He**), el programa seleccionará la especie isotópica más estable según su abundancia natural (en este ejemplo, el isótopo de ⁴He)

- **NUCBASIS** *nuc1,nuc2,...*

Selecciona el conjunto de funciones de base nucleares. La lista *nuc1,nuc2,...* sigue el mismo orden que la de los átomos introducidos en la sección de geometría. Hay dos formas de especificar las funciones de base:

1. Utilizando directamente las opciones que ofrece MOLPRO para crear un conjunto de funciones de base. Es necesario que la base sea etiquetada

como NUCBASIS. A continuación mostramos un ejemplo en el que se selecciona el conjunto de funciones de base `aug-cc-pVQZ` para los electrones del átomo de H y una base *even-tempered* (véase manual de MOLPRO para detalles) `5sp` para los núcleos de la molécula diatómica de hidrógeno. Hay que destacar que, por omisión, mediante esta opción de selección se asume la misma base para todos los isótopos del átomo en consideración. Es importante recordar, que la opción `cartesian` debe estar seleccionada obligatoriamente, ya que APMO no tiene implementada la manipulación de bases en *armónicos esféricos*, la considerada por omisión en MOLPRO. Esta base es transferida a APMO, mediante el comando `apmo` utilizando NUCBASIS como etiqueta.

```
basis={
  set ORBITAL
  H=aug-cc-pVQZ

  set NUCBASIS
  s,H,even,nprim=5,ratio=2.5,centre=33.7,dratio=0.8
  p,H,even,nprim=5,ratio=2.5,centre=33.7,dratio=0.8

  default ORBITAL
}
cartesian

...

{apmo
  ...
  nucbasis NUCBASIS,NUCBASIS
  ...
}
```

2. Utilizando las funciones de base disponibles en APMO. En el siguiente ejemplo se selecciona la base `aug-cc-pVQZ` para los electrones y la base `DZSN` para los núcleos. La base `DZSN` corresponde a la publicada en [35]. Algunas funciones de base disponibles se especifican como `6S3P1D`, `TZSN`, `1s`, `1s1p`, `2s2p`, `3s1p`. Esta opción tiene la particularidad de que permite seleccionar diferentes exponentes para cada uno de los isótopos considerados. Esto es necesario cuando se utilizan funciones de base optimizadas

variacionalmente en una molécula con varias sustituciones isotópicas.

```
basis=aug-cc-pVQZ
cartesian

...

{apmo
  ...
  nucbasis DZSN,DZSN
  ...
}
```

■ **FROZEN** *especie1, especie2,...*

Esta directiva permite invocar a **APMO** congelando algunas especies cuánticas, siendo los electrones de interés particular (*especie1*=e⁻). Esto es necesario cuando se necesita calcular la respuesta de los núcleos a una nueva matriz de densidad electrónica que es “transmitida” a **APMO** a través de la directiva **LOAD**.

■ **UPDATE ENUC** *especie1, especie2,...*

Esta opción actualiza el valor de la variables **ENUC** dentro de **MOLPRO**, seleccionando su valor según la ecuación (1.28). La lista *especie1, especie2,...*, corresponde a los átomos que serán considerados en el sumatorio de la misma ecuación (1.28)

■ **SAVE** *matriz, archivo*

Permite que **APMO** guarde las matrices \mathbf{K}^e , \mathbf{I}^e o \mathcal{J}^e en el fichero con nombre *archivo*, según sea *matrix*=I, *matrix*=K o *matrix*=J respectivamente.

■ **LOAD** *matriz, archivo*

Permite que **APMO** importe la matriz \mathbf{P}^e desde el fichero con nombre *archivo*, cuando *matrix*=DEN. También es posible, importar la matriz de coeficientes y de valores propios de energía, cuando *matrix*=orbital y *matrix*=EVAL, respectivamente. Estas dos últimas opciones, son útiles para acelerar la convergencia del método HF de **APMO**.

- MOLDEN *especie1, especie2, ...*

Esta directiva permite la visualización de resultados mediante el programa externo MOLDEN, generando ficheros en el formato correspondiente, que incluyen la geometría y los orbitales canónicos para cada una de las especies *especie1, especie2, ...*. Los ficheros serán ubicados en el mismo directorio que el fichero de entrada, nombrándose como *archivo.especie.molden*, donde *archivo* coincide con el nombre del fichero de entrada y *especie* con el nombre de la especie seleccionada, por ejemplo, HeHHe+.H_3.molden.

1.3. Funciones de base nucleares

En este trabajo se han utilizado dos formas de calcular las “funciones de base nuclear”. La primera corresponde a funciones de base completamente variacionales (VBS) y la segunda, mediante un procedimiento sistemático basado en una progresión geométrica de tipo *even-tempered*.

1.3.1. Funciones de base variacionales (VFS)

Estas funciones de base tienen la particularidad de ser obtenidas mediante la modificación de sus exponentes orbitales, por minimización de la energía total, incluyendo la optimización de las geometrías. Lo anterior se realiza con el incremento gradual de su tamaño, siguiendo la secuencia $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2s1p \rightarrow 2s2p \rightarrow \dots$, por ejemplo, $2s2p$ indica que se han utilizado dos funciones Gaussianas de tipo s y dos funciones de tipo p , con un total de cuatro exponentes variacionales. Ciertamente, éste es el procedimiento más costoso computacionalmente para crear las bases. En cada fase, se minimiza la energía total con respecto al último exponente orbital añadido, manteniendo el resto fijos. Cuando se han agregado y optimizado todos los coeficientes, estos valores se utilizan como punto de partida para una última fase de minimización, en la que se mejoran todos los exponentes de manera simultánea. La minimización generalmente se realiza utilizando el método *simplex*

con los parámetros por omisión, de acuerdo a la implementación en MOLPRO, hasta obtener el mínimo con una precisión de 10^{-5} a.v. En cada paso del proceso de minimización se mantiene fija la base electrónica y el nivel de teoría. Como geometría inicial se amplía la solución obtenida en el cálculo de estructura electrónica convencional bajo las mismas condiciones.

A manera de ejemplo, el siguiente código es un fragmento del fichero de entrada MOLPRO que permite obtener variacionalmente un exponente $1s$, utilizando el método *simplex* con optimización de la geometría

```
c1s = 200.0

basis={
  set ORBITAL
  He=aug-cc-pVTZ

  set NUCBASIS
  s He c1s
  c 1.1 1.00000

  default ORBITAL
}
cartesian

r = 2.99773304

symmetry nosym
angstrom
geometry={
  He
  He 1 r
}

optBasis={
  {optg procedure=apmolpro gradient=1e-5
  }
}

{minimize energy c1s
  method simplex, varscale=2, thresh=1e-6, proc=optBasis
}
```

1.3.2. Funciones de base tipo *even-tempered* (ETBS)

Este tipo de funciones de base se constituyen de tal forma que los exponentes orbitales satisfagan una progresión geométrica, garantizándose que en el límite $n \rightarrow$

∞ la base adquiere la propiedad de completitud [28]. Concretamente en este caso se ha utilizado la siguiente expresión, según está implementada en MOLPRO .

$$\log e_i = \log c + \left(\frac{n+1}{2} - i \right) \log r + \frac{1}{2} \left(\frac{n+1}{2} - i \right)^2 \log d, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.29)$$

donde n (*nprim*) es el número de funciones Gaussianas primitivas, r (*ratio*) es el cociente entre dos exponentes orbitales consecutivos, d (*dratio*) es la variación de r y c (*centre*) es el centro o media geométrica de los exponentes. En este tipo de funciones de base, se ha analizado la convergencia en la energía según se aumenta el número de funciones primitivas n , estableciendo como valor de *ratio* 2.5 y *dratio* el valor mínimo posible que no cree dependencias lineales (0.8). El centro c ha sido seleccionado como el valor medio de los exponentes orbitales de tipo 1s obtenidos de forma variacional. Por ejemplo, en la molécula diatómica de hidrógeno (homoisotópica) utilizando CCSD(T){CCSD}:HF/aug-cc-pVQZ:1s, los tres exponentes variacionales obtenidos² son H($\zeta = 23.25$), D($\zeta = 34.50$) y T($\zeta = 43.25$). De esta forma, el valor del parámetro center c será de 33.7. Para funciones de mayor momento angular p, d, f, \dots se han seleccionado los mismos exponentes que los obtenidos para las funciones de tipo s . Esto es una estrategia usual propuesta por Nakay en [51]. Este procedimiento crea funciones de base que se utilizarán de manera indiferente para todos los isótopos del núcleo en cuestión y, a través del procedimiento variacional, los orbitales nucleares de los isótopos más pesados tendrán una mayor contribución de los exponentes más grandes (mayor localización) y los orbitales más livianos una mayor contribución de los exponentes más pequeños (mayor deslocalización). A continuación mostramos un ejemplo para construir las funciones de base nucleares de tipo *even-tempered* 2sp, para la molécula de hidrógeno. Los exponentes calculados son: s(51.818657), s(20.727463), p(51.818657), p(20.727463).

²Los tres isótopos del núcleo de hidrógeno se simbolizarán como sigue: protio ($^1\text{H} = \text{H}$), deuterio ($^2\text{H} = \text{D}$) y tritio ($^3\text{H} = \text{T}$).

```
basis={
  set ORBITAL

  H=aug-cc-pVQZ

  set NUCBASIS
  s,H,even,nprim=2,ratio=2.5,centre=33.7,dratio=0.8
  p,H,even,nprim=2,ratio=2.5,centre=33.7,dratio=0.8

  default ORBITAL
}
cartesian
```

1.4. Ejemplos de aplicación

En este trabajo, hemos utilizado la aproximación de orbitales electrónicos y nucleares a través de la interfaz **APMO-MOLPRO** para los sistemas ${}^4\text{He}_2$, H_2 , HeHHe^+ , como sistemas modelo para investigar efectos cuánticos nucleares tras incluir la correlación electrónica. Estos sistemas de pocos electrones son de particular interés, porque permiten llegar incluso a nivel FCI. Sin embargo, nuestro objetivo no es realizar un estudio cuantitativo, en lugar de ello utilizamos estos sistemas como modelos simples que muestran la fiabilidad de la interfaz, mostrando la consistencia de los resultados con los obtenidos por otras implementaciones a niveles tanto inferiores como superiores de la teoría.

1.4.1. Sistema ${}^4\text{He}_2$

El dímero de He_2 es un sistema particularmente costoso computacionalmente en relación con su tamaño y un sistema de modelo de interacción de tipo dispersivo para muchos métodos químico-cuánticos. Esto se debe a su número pequeño de electrones y a la necesidad de incluir correlación electrónica al más alto nivel para obtener resultados realistas, por saturación de la interacción de tipo dispersivo. Contrariamente al dímero de ${}^3\text{He}$, demasiado ligero para tener un estado ligado asociado. Hubo mucha controversia en el pasado sobre la existencia del dímero del isótopo de ${}^4\text{He}$, ya que algunos métodos teóricos lo predecían y otros no. Sin embargo, actualmente

hay suficiente evidencia experimental que lo verifica (ver por ejemplo [52]). Hemos realizado cálculos de estructura electrónica convencional a nivel FCI [53], utilizando el método de Boys y Bernardi para corregir el error por superposición de la base (BSSE), encontrándose que solo es posible obtener un estado ligado con un 19 % de error con respecto al modelo semiempírico de Aziz-Slaman [54], si se utiliza la base d-aug-cc-pV6Z (326 funciones Gaussianas contraídas). Este estado ligado “desaparece” cuando el mínimo del potencial es reducido en un 0.02 %. Lo anterior establece una cota inferior en el nivel de teoría y tamaño de la base electrónica para que el estado ligado exista. Según nuestro conocimiento, la curva de energía potencial teórica más precisa hasta la fecha es la recientemente publicada por Cenket y colaboradores [55]. Su cálculo incluye Gaussianas explícitamente correlacionadas, correcciones adiabáticas (contribuyen con un valor de 10^{-2} mK en el mínimo) [56], relativistas y de electrodinámica cuántica (contribuye con $5 \cdot 10^{-3}$ mK), así como correcciones al comportamiento de largo alcance por consideración de efectos de retardo de la interacción electromagnética.

Hemos realizado cálculos del sistema ${}^4\text{He}_2$ incluyendo los NQE, utilizando la función de base nuclear 2s2p (s(171.95578138), s(216.04682420), p(238.06242533), p(250.04421862)), obtenida de forma variacional tal como se ha descrito en la sección (1.3.1). Durante el proceso de minimización la geometría fue simultáneamente optimizada, manteniendo fija la base electrónica (aug-cc-pVQZ) y el nivel de teoría (CCSD(T){CCSD}:HF). Como geometría inicial se utilizó la solución obtenida en el cálculo de estructura electrónica convencional bajo las mismas condiciones $R = 2.997 \text{ \AA}$. La energía de interacción ha sido calculada teniendo en cuenta el BSSE, con el método de Boys y Bernardi [50], tanto para los electrones como para los núcleos. Un cálculo no-BO riguroso debería proveer directamente la energía y la función de onda del estado enlazado para el dímero de ${}^4\text{He}_2$. Para ello, sería necesario, incluir la separación del centro de masas, la correlación núcleo- electrónica y un gran número de funciones de base nucleares. De esta manera, nuestros cálculos no pretenden dar una descripción más allá de la aproximación de BO, para obtener valores

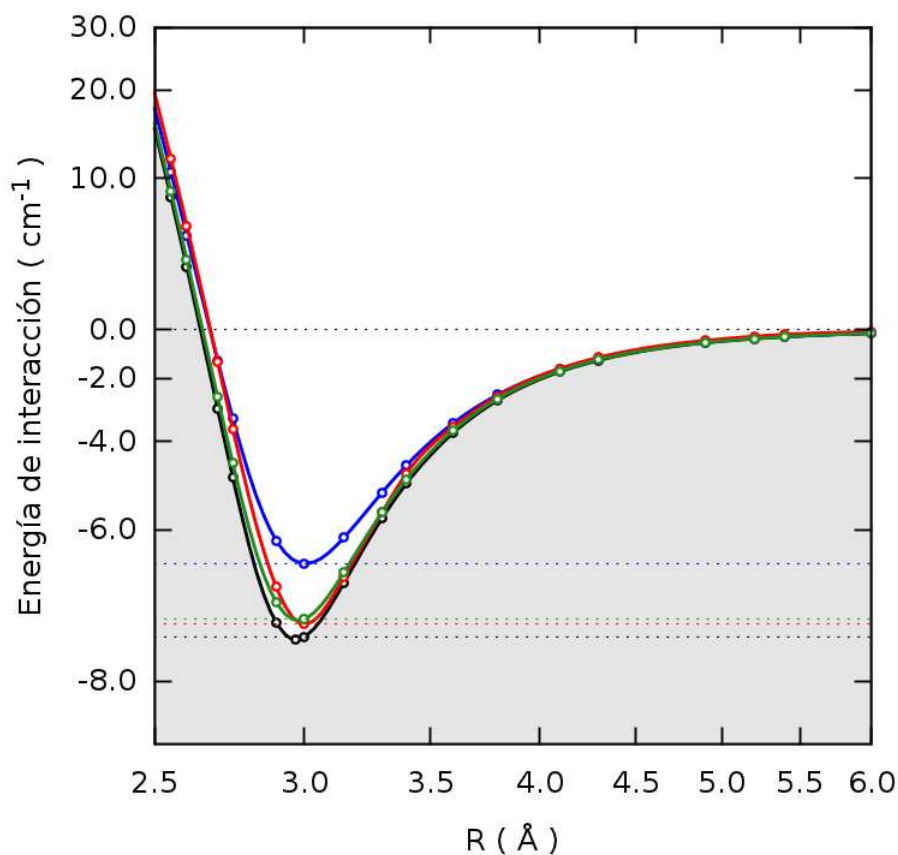


Figura 1.5: Curvas de energía potencial obtenidas para el dímero de ${}^4\text{He}_2$. En rojo: APMOMOLPRO CCSD(T){CCSD}/aug-cc-pVQZ:2s2p, en azul: MOLPRO CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, en verde: MOLPRO CCSD(T)/d-aug-cc-pV6Z y en negro MOLPRO FCI/d-aug-cc-pV6Z. Las funciones de base electrónicas daug-cc-pV6Z para el átomo de helio corresponden a la publicadas en [57]. La región de color gris marca la frontera con la curva de energía potencial más exacta que ha sido publicada hasta el momento [55].

precisos de $\langle R \rangle$ y D_0 (los valores promedio de la distancia internuclear y la energía del estado ligado, respectivamente). En su lugar, hemos adoptado una perspectiva diferente de las más convencionales con el método ENMO e inspirada en las metodologías de tipo BO en las que se emplean funciones Gaussianas flotantes [58, 59]. En la figura (1.5), se muestran dos curvas de energía potencial de referencia: la primera, corresponde a la que se ha obtenido a nivel FCI/d-aug-cc-pV6Z y la segunda, a la publicada en [55]. Apenas se pueden apreciar diferencias visuales entre estos dos potenciales. Además, se muestran las curvas de energía potencial corregidas por BSSE, CCSD(T)/d-aug-cc-pV6Z y CCSD(T){CCSD}/aug-cc-pVQZ:2s2p,

la primera obtenida con MOLPRO o estructura electrónica convencional y la segunda con APMO-MOLPRO o incluyendo los NQE. Estas dos curvas de potencial tienen una profundidad de pozo similar, sin embargo, la inclusión de los NQE con APMO-MOLPRO ha permitido reducir significativamente el tamaño de la base electrónica, pasando de 476 GTFs con la base d-aug-cc-pV6Z a 110 GTFs con la base aug-cc-pVQZ. También se presenta el resultado convencional utilizando el mismo método y base electrónica que en el caso APMO-MOLPRO; se puede apreciar que al incluir los NQE se ha recuperado 0.82 cm^{-1} de energía de correlación, correspondiente a un 10.8 % de la energía de interacción teórica más exacta. En otras palabras, al incluir los NQE con la base electrónica aug-cc-pVQZ se gana casi 1 cm^{-1} en la energía de interacción, obteniéndose un resultado de calidad comparable al conseguido con la base d-aug-cc-pV6Z. Esto puede ser entendido siguiendo el esquema de interacción de la figura (1.3). Conforme los dos núcleos cuánticos de helio se aproximan, sus nubes electrónicas asociadas se vuelven más dispersas y “accesibles” a la interacción, que en el escenario de cargas puntuales, las cuales atraen más densidad electrónica hacia su centro. En otras palabras, los orbitales electrónicos se vuelven más flexibles en el escenario de los núcleos “vibrantes”. Estos argumentos están en la misma línea que los presentados en [59] para explicar las razones por las cuales los cálculos de Diffusion Monte-Carlo (DMC) con GTFs flotantes en las funciones de guía, proveen mejores resultados que su contrapartida empleando GTFs convencionales. Los cálculos ENMO con amplitudes nucleares relativamente bien localizadas, pueden ser fenomenológicamente identificadas con cálculos convencionales de tipo BO utilizando orbitales electrónicos flotantes [59].

1.4.2. Sistema $[\text{HeHHe}]^+$

Este sistema se considera un sistema prototipo para estudiar la estabilización de agregados de átomos de helio por impurezas cargadas positivamente. Es conocido que la adición de esta impureza aumenta la energía de enlace del complejo, pasando a un valor intermedio entre un enlace de tipo van der Waals y uno de tipo puente de

hidrógeno. Concretamente, la energía de disociación para la reacción $\text{He}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{He} + \text{HeH}^+$ a nivel CCSD(T)/aug-cc-pV5Z es de 4621.7 cm^{-1} [60]. Una particularidad en la descripción teórica de este sistema, es que en su estado fundamental, el átomo de hidrógeno se localiza de forma simétrica en medio de los dos átomos de helio. De este modo, la estabilidad del sistema estará marcada principalmente por la deslocalización del núcleo de hidrógeno. Adicionalmente se dispone del resultado obtenido mediante el método NEO-XCHF2 [10], utilizando funciones de base explícitamente correlacionadas, siendo considerado el resultado más preciso hasta la fecha.

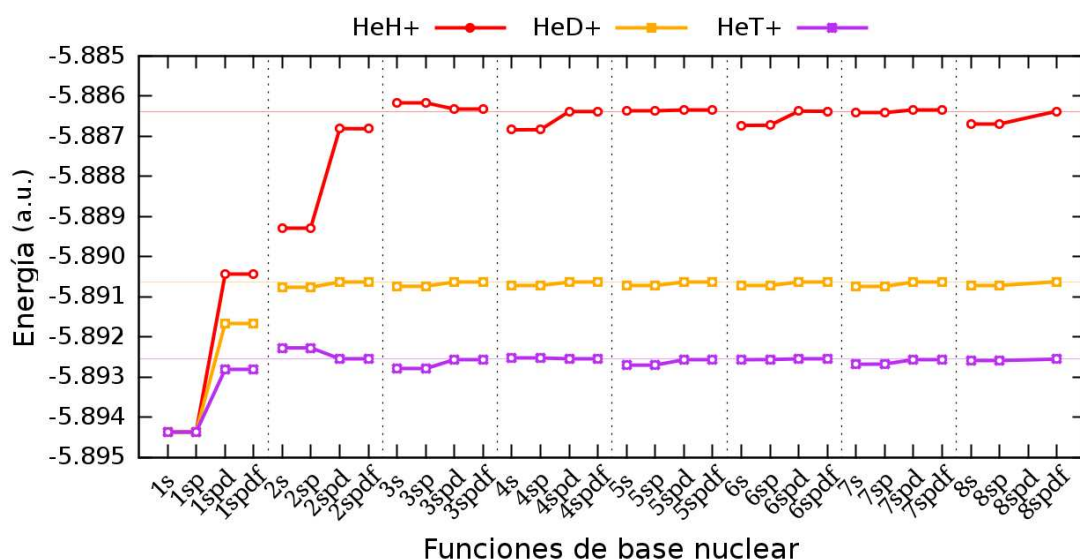


Figura 1.6: Convergencia en las funciones de base nuclear tipo *even-tempered* a nivel CCSD(T){CCSD}:HF utilizando la base electrónica aug-cc-pVQZ. Las líneas horizontales de color corresponden a la energía obtenida con la base 8spdf. La energía electrónica en el cálculo convencional de estructura electrónica es -5.90129093 a.u. La energía no necesariamente disminuye con el tamaño de la base, ya que se ha eliminado la energía cinética nuclear.

Los núcleos de helio, se han seleccionado como partículas puntuales y el núcleo de hidrógeno como partícula cuántica con el único objetivo de hacer parte de la comparación con resultados publicados [10, 43], en los cuales se ha adoptado la misma estrategia. Manteniendo fija la distancia He-He al valor obtenido mediante un cálculo de estructura electrónica convencional ($R = 0.9249 \text{ Å}$) y utilizando la base aug-cc-pVQZ para representar la función de onda electrónica, se han construido las bases nucleares de tipo *even-tempered* por incrementos graduales en el número

de funciones primitivas y números cuánticos asociados al momento angular. En la figura (1.6) se muestra que con la base nuclear 5sp se obtiene convergencia y a partir de 3 funciones primitivas el resultado que incluye sólo funciones de tipo “s” es ya satisfactorio. Esto implica de manera indirecta que la distribución nuclear no se aleja mucho de una distribución esférica, de tal modo que el incremento en el número cuántico asociado al momento angular de las funciones de base, solo proveerá a la solución pequeñas distorsiones en su forma.

	$\langle R_{\text{H-He}} \rangle$	δ_H
He_2H^+	0.9608	0.387
He_2D^+	0.9498	0.399
He_2T^+	0.9451	0.409
$\text{He}_2^\infty\text{H}^+$	0.9249	0.635
$\text{He}_2^\infty\text{H}^+(\text{HF})$	0.9258	0.670
$\text{He}_2\text{H}^+(\text{APMO}/\text{HF})$	0.9465	0.383
$\text{He}_2\text{H}^+(\text{APMO}/\text{MP2})$ [43]	0.9631	—

Tabla 1.2: Distancias internucleares promedio $\langle R_{\text{H-He}} \rangle$ en Å y cargas de Mulliken sobre el núcleo central δ_H en a.u., obtenidas para el sistema $[\text{HeHHe}]^+$. El símbolo $^\infty\text{H}$, representa el caso de estructura electrónica convencional, en los cuales se consideran a los núcleos de masa infinita. El nivel de teoría utilizado es CCSD(T){CCSD}:HF y las funciones de base utilizadas son de tipo aug-cc-pVQZ:5spd.

Se ha utilizado la base aug-cc-pVQZ para los electrones y la base even-5spd para los núcleos. El nivel de teoría utilizado es CCSD(T){CCSD}:HF. Se ha optimizado la geometría molecular empleando como criterio de convergencia que el máximo componente del gradiente sea menor que $5 \cdot 10^{-5}$, manteniendo fijos el resto de parámetros a los valores que están establecidos por omisión en MOLPRO .

Diversos estudios a nivel de estructura electrónica convencional apuntan a que la distancia de equilibrio es de 0.926(1) Å (MRDCI: 0.926 Å [61], CCSD(T): 0.925 Å [60], CCSD(T): 0.926 Å [62], CASSCF/MRCI+Q: 0.925 Å [63]), indicando que la precisión en la determinación de la geometría de equilibrio es de 10^{-3} Å. Nuestros cálculos muestran que los NQE causan variaciones mayores en la geometría de equi-

librio por un factor de 10. De este modo, las variaciones en la geometría provienen única y exclusivamente de los NQE (ver tabla 1.2).

Los resultados de la tabla (1.2) muestran que la distancia de enlace He-H disminuye cuando el núcleo central esta más localizado. Por otro lado, el valor de la carga Mulliken sobre el átomo de hidrógeno es siempre más pequeño que el obtenido en cálculos de estructura electrónica convencional y aumenta cuando lo hace la masa. Esto refleja la deslocalización de las densidades electrónicas conforme la masa nuclear disminuye.

En la figura (1.8) se comparan los diagramas de contorno de la densidad del núcleo central obtenidos en este trabajo con la de referencia [10]. Como es de esperar, el núcleo tiende a estar más localizado a medida que aumenta su masa. Sin embargo, es importante resaltar que la densidad del protio (H) es mucho más isotrópica que la obtenida para el deuterio y tritio, las cuales se adaptan a la anisotropía del potencial BO en ésta región [64]. El carácter isotrópico de las densidades del isótopo de protio, pueden ser correlacionadas con una cuasi-degeneración de las energías de punto cero para los modos normales de estiramiento asimétrico y de “bending” (torsión); para el estado electrónico fundamental en la imagen de la aproximación de BO. Ko y colaboradores [10] han encontrado energías muy similares para estos dos modos utilizando una función única “s” en la base nuclear. Al incluir funciones de base con números cuánticos asociados al momento angular superiores en este trabajo, se consigue obtener una descripción más balanceada de estos modos.

Teniendo en cuenta que los promedios $\langle R_{He-H} \rangle$ (X=H,D,T), no difieren significativamente de los obtenidos con el método APMO/MP2 [43] (ver tabla 1.2) y que la mayor diferencia se encuentra en la mayor localización de las densidades nucleares (ver figura 1.8) [10], se clarifica que es necesario incluir la correlación núcleo-electrónica para obtener una mayor deslocalización nuclear.

Con el objetivo de entender mejor el efecto de estas sustituciones isotópicas, hemos calculado el valor promedio de la energía cinética para el núcleo cuántico (T_n), la repulsión electrón-electrón (V_{e-e}), la repulsión helio-helio (V_{N-N}), la repulsión

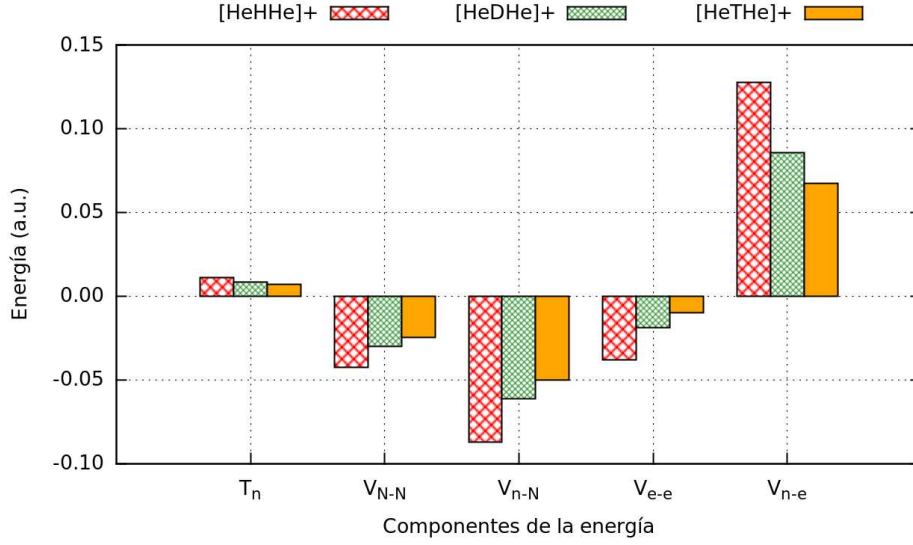


Figura 1.7: Componentes de energía para las diferentes sustituciones isotópicas del átomo de hidrógeno en el sistema $[\text{HeHHe}]^+$ relativas al caso BO. Ver el texto para detalles.

entre el núcleo “cuántico” y los núcleos “clásicos” de helio (V_{n-N}) y la atracción entre el núcleo cuántico y los electrones (V_{n-e}). En la figura (1.7), se muestra la diferencia de estos valores con los obtenidos siguiendo el esquema BO para los tres isotopómeros. Como es de esperar, la energía cinética nuclear (T_n) se hace más pequeña conforme la masa del isótopo aumenta. La interacción He-He (V_{N-N}) varía de acuerdo a la distancia He-He, disminuyendo al aumentar la masa del isótopo (ver tabla 1.2). Siguiendo el esquema de la figura (1.3) es de esperar que la densidad electrónica sea más deslocalizada conforme la masa del isótopo disminuye, haciendo que la interacción (V_{n-e}) se debilite. Así mismo, la repulsión (V_{n-N}) se hace mayor cuando la masa del núcleo central aumenta. También se puede observar que la interacción $e-e$ es menos repulsiva cuando el núcleo de hidrógeno es más deslocalizado.

1.4.3. Sistema H_2

Los isotopómeros de hidrógeno molecular son un modelo prototipo para verificar la robustez y desempeño de las implementaciones computacionales en la aproximación ENMO, en virtud de su relativa simplicidad (4 electrones y 2 núcleos). Por este motivo, Adamowicz y colaboradores, utilizando coordenadas internas y funciones

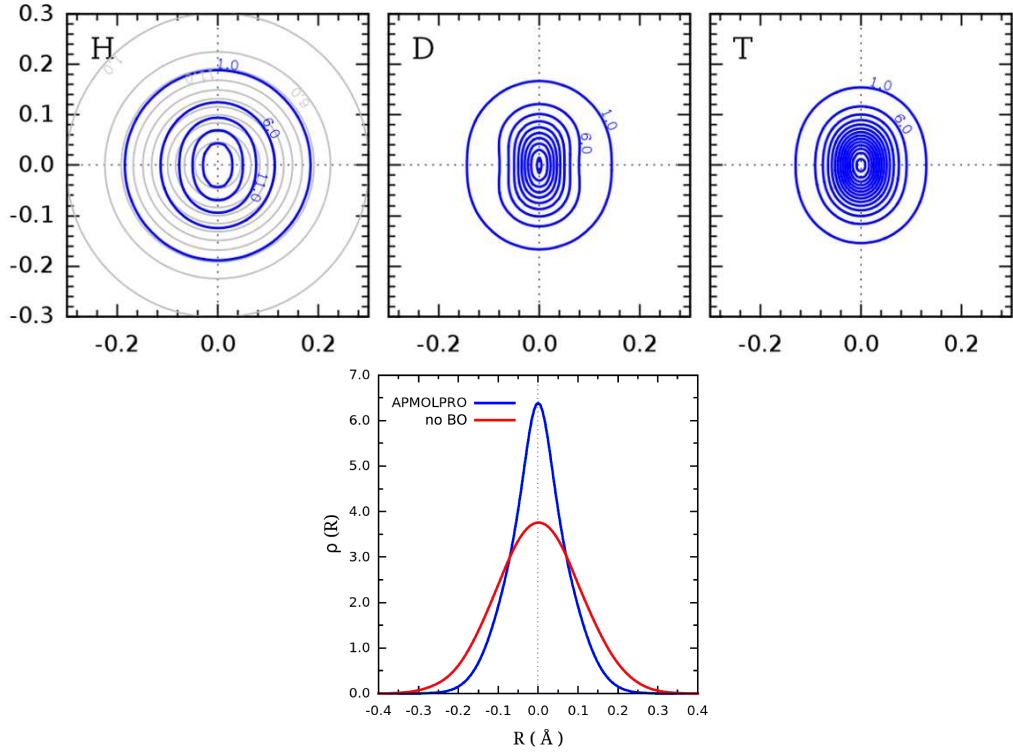


Figura 1.8: **Panel superior:** Diagramas de contorno de la densidad nuclear, para las diferentes sustituciones isotópicas del átomo de hidrógeno central en el sistema HeHHe^+ . Los contornos adyacentes están separados por 5.0 \AA^{-2} . El eje de las abscisas se corresponde con el eje internuclear He-He en \AA . Los contornos en gris, para el isótopo H, son los obtenidos por Hammes-Schiffer y sus colaboradores en [10], utilizando el método NEO-XCHF2. **Panel inferior:** Densidad nuclear (normalizada a la unidad) a lo largo del eje internuclear He-He, para el isótopo H. En azul se representa el resultado obtenido en este trabajo y, en rojo, el publicado en [10].

Gaussianas explícitamente correlacionadas, y en ocasiones correcciones relativistas, obteniendo resultados de muy alta precisión [65–68]. Estos resultados, nos proveerán un punto de referencia para estimar la precisión de nuestros resultados. En este caso hemos utilizado funciones de base nucleares de tipo *even-tempered* obtenidas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección (1.3.2) para considerar a los dos núcleos de hidrógeno como partículas cuánticas. En la figura (1.9) se muestra la convergencia en las funciones de base nuclear, manteniendo fija la base electrónica (aug-cc-pVQZ) y el nivel de teoría CCSD(T){CCSD}:HF, pero variando el número de funciones primitivas e incrementando gradualmente el número cuántico asociado al momento angular. Como se puede observar, la convergencia es bastante rápida.

Sin embargo, es necesario incluir como mínimo funciones de tipo p . Con la base $4sdp$ el valor de la energía ha convergido. La energía electrónica obtenida en el cálculo equivalente BO siempre es inferior a la calculada teniendo en cuenta los NQE y aumenta conforme la masa de los isótopos involucrados disminuye.

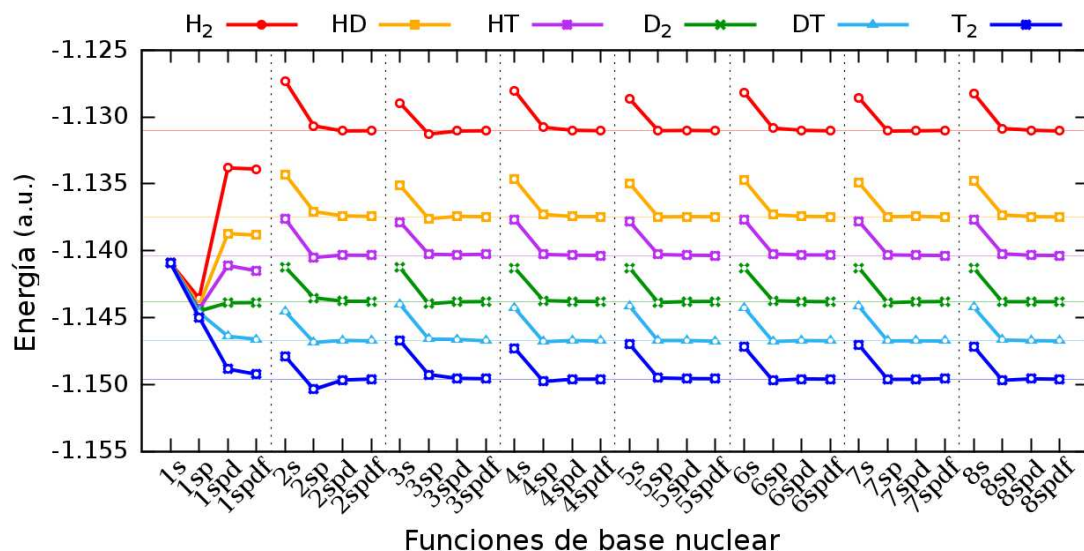


Figura 1.9: Convergencia en las funciones de base nuclear tipo *even-tempered* a nivel CCSD(T){CCSD}:HF utilizando como base electrónica aug-cc-pVQZ para los isotópómeros de la molécula de H₂. Las líneas horizontales de color corresponden a la energía obtenida con la base 8spdf. La energía electrónica del cálculo equivalente en estructura electrónica convencional es -1.17394773 a.u.

En la tabla (1.3) se muestran los resultados obtenidos para la geometría de equilibrio y momentos dipolares de los isotópómeros de la molécula de hidrógeno, utilizando la función de base aug-cc-pVQZ:even-5spdf y el nivel de teoría FCI:HF. Las longitudes de enlace son calculadas como el valor esperado de la coordenada internuclear después de optimizar los centros de las bases nucleares. Los momentos dipolares son obtenidos teniendo en cuenta la matriz de densidad electrónica calculada con el método FCI en MOLPRO y la matriz de densidad nuclear en APMO. Además, se muestran los resultados utilizando únicamente APMO (equivalente a utilizar como nivel de la aproximación de Hartree-Fock tanto para los electrones como para los núcleos), los resultados de referencia publicados por Adamowicz y colaboradores, y los resultados experimentales. Ciertamente, la inclusión de los NQE mejoran notablemente las dis-

tancias de equilibrio calculadas, acercándolas a los valores experimentales. A su vez, éstos son mayores que los obtenidos mediante cálculos de estructura electrónica convencional, y además, se pone de manifiesto la tendencia correcta de acuerdo a la sustitución isotópica realizada $\langle R_e \rangle_{\text{H}_2} > \langle R_e \rangle_{\text{HD}} > \langle R_e \rangle_{\text{HT}} > \langle R_e \rangle_{\text{D}_2} > \langle R_e \rangle_{\text{DT}} > \langle R_e \rangle_{\text{T}_2}$. Cuando se incluye la correlación electrónica (caso **APMO-MOLPRO**), las distancias obtenidas mantienen la tendencia y adicionalmente, se acercan tanto a la solución de referencia (no-BO) como al resultado experimental. Las longitudes de enlace calculadas con la aproximación BO a nivel HF y FCI, muestran que la diferencia entre los promedios $\langle R \rangle$ calculados a niveles HF:HF y FCI:HF no son consecuencia únicamente de la correlación electrónica, sino también de la respuesta nuclear a ésta.

	APMO ^[42]		APMO-MOLPRO		no BO		Experimental	
	$\langle R \rangle$	μ	$\langle R \rangle$	μ	$\langle R \rangle$	μ ^[7]	$\langle R \rangle$ ^[69]	μ
H ₂	0.7765	0.0	0.7628	0.0	0.7666 ^[70]	0.00	0.7511	—
HD	0.7698	27.2	0.7602	25.1	0.7632 ^[66]	0.83	0.7498	0.88 ^[66]
HT	0.7668	39.1	0.7599	32.2		1.11	0.7493	—
D ₂	0.7632	0.0	0.7598	0.0	0.7591 ^[67]	0.00	0.7484	—
DT	0.7603	11.9	0.7586	11.6		0.28	0.7476	—
T ₂	0.7574	0.0	0.7585	0.0	0.7559 ^[68]	0.00	0.7469	—
[∞] H ₂	0.7326	0.0	0.7419	0.0				

Tabla 1.3: Distancias internucleares promedio $\langle R \rangle$ en Å y momentos dipolares μ en mD, obtenidos para los isotopómeros de la molécula diatómica de hidrógeno. El símbolo [∞]H₂, representa el caso de estructura electrónica convencional, en el que se consideran a los núcleos de masa infinita.

En la figura (1.10) se muestran las densidades nucleares para los isotopómeros H₂, HD, HT. También se han representando las densidades electrónicas del HT y del caso límite H[∞]H. Las densidades nucleares muestran que el grado de localización aumenta cuando lo hace la masa y además que el isótopo más ligero es bastante más anisotrópico que los otros dos. En las densidades electrónicas se puede observar que la nube electrónica está más localizada sobre el isótopo más pesado, en completo acuerdo con la discusión sobre la interacción V_{n-e} , basados en la figura (1.3). Esta propiedad, es mucho más pronunciada en el límite de masa infinita para uno de los

núcleos de hidrógeno (ver figura 1.10).

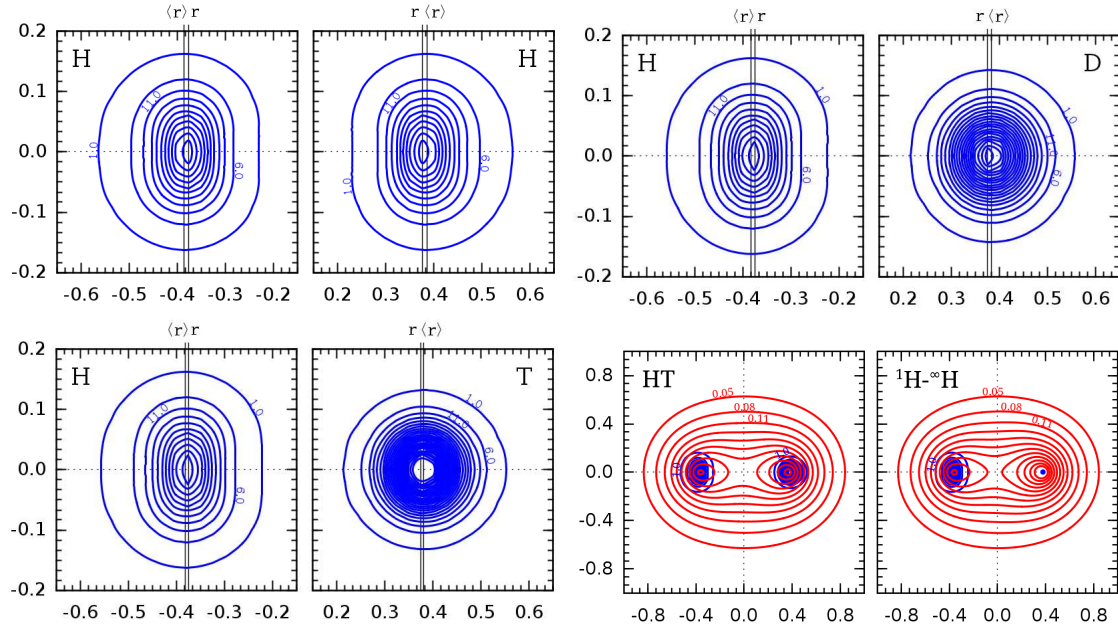


Figura 1.10: Diagramas de contorno de las densidades electrónicas (rojo) y densidades nucleares (azul), sobre un plano perpendicular que contiene el eje internuclear H-H, para diferentes sustituciones isotópicas sobre la molécula diatómica de hidrógeno. Las abscisas y ordenadas están en \AA y las densidades en \AA^{-3} . Las funciones de base utilizadas son aug-cc-pVQZ:even-5spd y el nivel de teoría FCI:HF.

Naturalmente, la polarización de la nube electrónica depende de la masa de los isótopos involucrados y ésta se refleja en los valores obtenidos para el momento dipolar molecular. Esta propiedad ha sido determinada experimentalmente por Nelson y Tabisz [71], obteniendo valores en el intervalo $[0.8\text{-}1.0]$ mD. Este valor está sobreestimado por un factor de 28 en nuestros cálculos FCI:HF y por un factor de 30 por los resultados HF:HF publicados en [42]. En [8], Ishimoto y colaboradores discutieron detalladamente sobre la necesidad de incluir la correlación núcleo-electrónica para conseguir un valor del momento dipolar en acuerdo con las medidas experimentales. Estos autores eliminaron las contribuciones rotacionales y traslacionales del Hamiltoniano interno del HD, y utilizaron el método FVMO, obteniendo el valor de 0.85 mD, en excelente acuerdo con las medidas experimentales. Adamowicz y colaboradores, también han logrado obtener un valor muy preciso para esta misma propiedad [7] ($\mu = 0.83$ mD). Aunque nuestros resultados muestran que es neces-

rio adoptar niveles más altos de la teoría para describir el momento dipolar, sin embargo, encontramos la tendencia correcta en nuestros cálculos $\mu_{\text{HT}} > \mu_{\text{HD}} > \mu_{\text{DT}}$.

Conclusiones

Se ha desarrollado una interfaz integrada a nivel del código fuente dentro del paquete computacional **MOLPRO**, que permite introducir efectos cuánticos nucleares a nivel HF en los cálculos de estructura electrónica convencionales. Esto posibilita utilizar todas las herramientas disponibles de **MOLPRO**, para estudiar este tipo de efectos, mediante metodologías de alto nivel como CCSD(T) o FCI. Adicionalmente, se pueden realizar optimizaciones de geometría, optimizaciones de funciones de base nuclear y calcular otras muchas propiedades (por momentos dipolares y cargas de Mulliken, entre otras). Se han mostrado tres ejemplos sencillos donde los resultados obtenidos están en completo acuerdo con los de la literatura. Sin embargo, se pone de manifiesto que es necesario incluir la correlación núcleo-electrónica para lograr resultados precisos. Teniendo en cuenta que hemos empleado una descripción muy precisa de los electrones, en cuanto a la correlación electrónica se refiere, podemos tener certeza de que los resultados obtenidos son consecuencia de efectos cuánticos nucleares enmascarados por imprecisiones numéricas.

La interfaz **APMO-MOLPRO** ha sido aplicada al cálculo de una curva de potencial efectiva del dímero $^4\text{He}_2$ y se encuentra que al considerar distribuciones nucleares en lugar de cargas puntuales, se obtienen mejores energías de interacción CCSD(T) con un menor número de funciones base. Este resultado es interpretado como una consecuencia de que la densidad electrónica en la región asociada a la interacción por dispersión sea más accesible al reemplazar el potencial de Coulomb electrón-electrón por un potencial “vestido” con la densidad nuclear.

Como segunda aplicación, se han descrito los isotopómeros del $[\text{HeHHe}]^+$ (reemplazando al átomo central), mostrándose que el grado de deslocalización está fuertemente correlacionado con el valor de masa nuclear. De este modo, se obtienen densidades nucleares mucho más isotrópicas y deslocalizadas para los isótopos de

protio que para los isótopos de deuterio y tritio. Además, los resultados se han comparado con los obtenidos mediante el método NEO-XCHF2 [10], resaltándose la importancia de los efectos de correlación electrón-núcleo, reflejados en una mayor deslocalización nuclear.

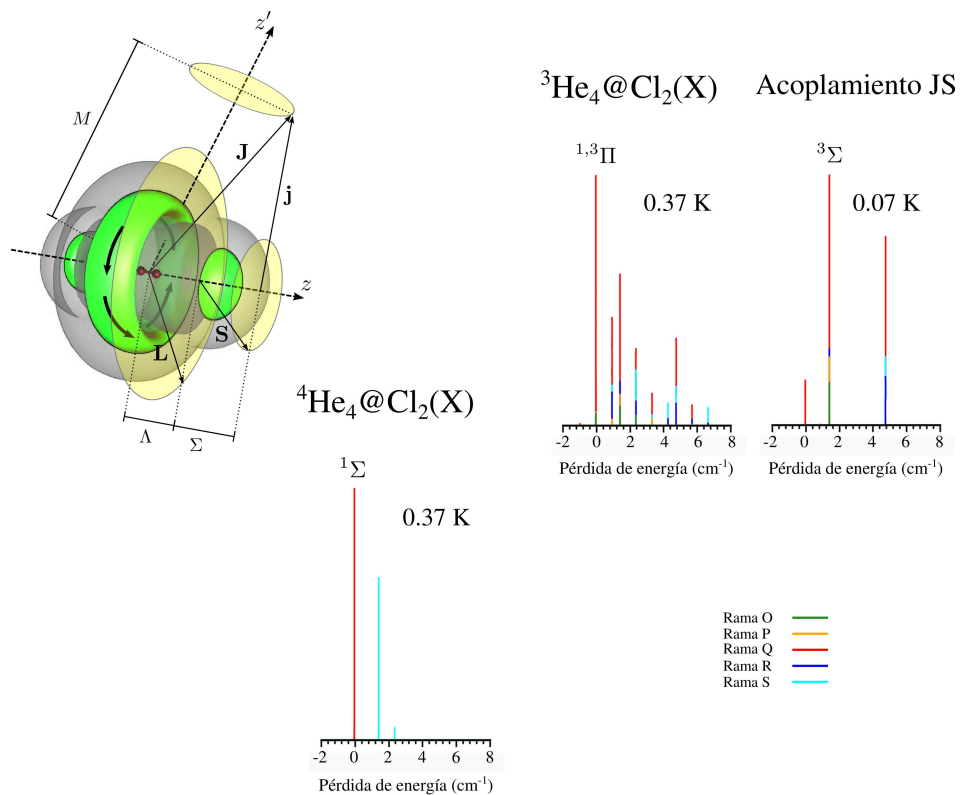
La tercera aplicación corresponde a los isotopómeros de la molécula de H_2 , habiéndose encontrado que los resultados son completamente consistentes con los obtenidos tanto a niveles superior como inferior de la teoría y “capturándose” las tendencias correctas en las distancias de enlace promedio y en los momentos dipolares al aumentar la masa de los isótopos. No obstante, también se ha puesto de manifiesto que es necesario incluir la correlación electrón-núcleo para lograr un acuerdo cuantitativo con las medidas experimentales.

Como perspectivas futuras, proponemos incluir funciones de base especialmente adaptadas a las coordenadas internas nucleares para separar de forma efectiva el centro de masas del sistema y describir la correlación núcleo-electrón a través de funciones Gaussianas explícitamente correlacionadas. Estos esfuerzos podrían ser encaminados al estudio de agregados de moléculas de agua, considerando a los núcleos de hidrógeno como partículas cuánticas, obteniendo así curvas de energía potencial efectivas que no dependan de algunos de los grados de libertad asociados a estos núcleos (por ejemplo, el modo de estiramiento O-H).

CAPÍTULO 2

Espectroscopía de *clusters* de helio dopados

$$\text{He}_N @ \text{Cl}_2, N \leq 4$$



En las primeras medidas experimentales realizadas por Toennies y colaboradores para detectar el espectro infrarrojo de una molécula de OCS inmersa en nanogotas de helio [24, 25], se encontró, que según fuera la naturaleza del agregado fermiónica o bosónica, el perfil espectroscópico de la molécula dopante cambiaba radicalmente. Específicamente, en el caso bosónico (^4He) el agregado actúa como una matriz inerte, permitiendo la rotación libre de la molécula dopante, lo cual se refleja en una alta definición de las bandas P y R de su espectro infrarrojo, muy similar a cuando está aislada. Sin embargo, en el caso fermiónico, el espectro es completamente distinto al anterior, con una única banda sin estructura. Este comportamiento, ha sido interpretado como una señal de la superfluidez microscópica del helio [72], haciéndose notoria en aproximadamente 0.37 K para el caso de nanogotas de ^4He . Además, se ha encontrado evidencia experimental de que sólo son necesarios 6 átomos de helio para lograr desacoplar su densidad de la rotación molecular [72].

Una propiedad fundamental de las gotas de helio es su habilidad para atrapar cualquier tipo de partícula que colisione con ellas. Dependiendo de la fortaleza de la interacción He-impureza, ésta se localizará en el centro del agregado o en su superficie. Controlando algunos parámetros experimentales, es posible “atrapar” una única molécula por gota, siendo así posible llevar a cabo estudios de espectroscopía molecular de alta resolución sin la problemática asociada a la formación de agregados moleculares indeseados [13]. Estas y otras propiedades han atraído la atención de numerosos estudios teóricos, abordando el problema mediante aproximaciones de diferente nivel de complejidad, dependiendo del tamaño de la nanogota y de su carácter fermiónico o bosónico.

Los métodos teóricos utilizados para estudiar las propiedades de las nanogotas pueden dividirse en dos categorías según se emplee una interacción átomo-átomo desnuda o efectiva [13]. En la primera categoría, se encuentran los enfoques metodológicos orientados a la resolución de la ecuación de Schrödinger con la mayor precisión posible utilizando para ello los “mejores” potenciales de interacción disponibles (“teorías microscópicas”). La segunda categoría se caracteriza porque invo-

lucra la consideración de propiedades medidas experimentalmente para construir la interacción efectiva (“teorías fenomenológicas”).

Dentro de la primera categoría, las metodologías de tipo químico-cuántico (que describiremos con detalle a continuación), Monte-Carlo Difusivo (DMD) y “Path Integral” Monte-Carlo (PIMC), son las más comunes. El propósito del método DMC es la integración de la ecuación de Schrödinger en tiempo imaginario, explotando su analogía con una ecuación de difusión ordinaria [73, 74]. El método PIMC permite considerar además efectos térmicos sobre los observables del sistema, estando basado la formulación mediante integrales de caminos de la mecánica cuántica de Feynman [75, 76].

Dentro de las teorías fenomenológicas, la estrategia más común consiste en emplear la teoría del funcional de la densidad (DFT), sustentada teóricamente por el teorema de Hohenberg-Kohn [77]. Este teorema garantiza que la energía del estado fundamental de un sistema de muchos cuerpos es un funcional único de su densidad, no proveyendo sin embargo la forma explícita del funcional. De este modo, es usual recurrir a la consideración de parámetros experimentales en su construcción. La aplicación de la formulación de tipo DFT a nanogotas de helio suele incluir un término de potencial He-He convenientemente apantallado a cortas distancias, en ocasiones una densidad de grano grueso (de forma análoga a la empleada en el estudio de líquidos clásicos [13, 78]), y un funcional de la energía (como el funcional de “rango finito” de Orsay-Trento [79]). La aplicación de los métodos de tipo DFT ha permitido predecir el comportamiento de nanogotas de helio en situaciones físicas muy variadas, como en geometrías confinadas [80], o cuando albergan impurezas atómicas o moleculares [78] ya sea en su interior [81] o en su superficie [82]. Además, este enfoque ha permitido el estudio de la dinámica de nanogotas mediante una extensión de la formulación DFT dependiente del tiempo (TDDFT) por Martí y colaboradores [83]. Este método se describirá brevemente en el capítulo siguiente.

Las descripciones teóricas dentro de la primera categoría han sido aplicadas satisfactoriamente a agregados de ^4He . Sin embargo, su aplicación a agregados de ^3He

es más compleja, debido a la condición de antisimetría impuesta por la estadística de Fermi-Dirac. En el caso de los métodos de tipo Monte Carlo, la problemática surge debido a la estructura nodal de la función de onda. Aunque se pueda obtener un límite superior a la energía mediante la aproximación de nodos fijos, la calidad de los resultados depende de la selección de la función de onda de prueba. Sin embargo, dentro de la categoría de los métodos de tipo DFT, se han realizado grandes avances en el desarrollo de un funcional para el ^3He líquido [84–86]. Una particularidad de los métodos de tipo químico-cuántico como el que se ha empleado en esta tesis, es que los efectos de simetría fermiónica o bosónica quedan incluidos automáticamente.

Estudios teóricos previos en el marco de la aproximación “químico-cuántica” [15], han mostrado que la razón de la congestión de los espectros de moléculas inmersas en agregados fermiónicos, es la existencia de varios estados de espín y su alto grado de degeneración. Estos estudios se llevaron a cabo a nivel Hartree y Hartree-Fock sin incluir los efectos de la rotación molecular. Posteriormente, se logró incluir la correlación entre átomos de helio y la posibilidad de estudiar estados excitados así como sus acoplamientos no adiabáticos [16], confirmando conclusiones obtenidas a niveles Hartree y Hartree-Fock, y poniéndose además de manifiesto que es la responsable de efectos tan llamativos como es el apareamiento estructural entre átomos de ^3He [16] y la existencia de estados de excitación colectiva en agregados de ^4He [17]. Sin embargo, restaba por incorporar los acoplamientos de Coriolis que surgen al considerar la rotación de la molécula dopante en el cálculo de los niveles vibro-rotacionales, a partir de la información obtenida con el método FCI-NO. Mientras que se podía esperar que estos efectos no jugaran un papel relevante en agregados bosónicos con moléculas “pesadas” inmersas, no podía decirse lo mismo del caso fermiónico, debido a que la influencia del espín y la naturaleza antisimétrica de la función de onda podía ser significativa. De este modo, en este capítulo demostraremos que aparecen desdoblamientos de los niveles energéticos, mucho mayores en el caso fermiónico que en el bosónico, debido al acoplamiento de los momentos angulares total y de espín, poniéndose en evidencia la existencia de reglas de selección reguladas por el espín de

los átomos de ^3He que se reflejan en un cambio significativo de los espectros obtenidos. Concretamente, nos centraremos en el estudio de agregados de hasta 4 átomos de helio, tratados con el método de interacción completa de configuraciones (FCI) con orbitales nucleares (NO) y considerando como dopante a la molécula diatómica de Cl_2 . Parte de los resultados mostrados en este capítulo han sido publicados en [87, 88, II, IV]

2.1. Descripción teórica del sistema

En esta sección se considera la estructura de agregados de helio dopados con una molécula diatómica (concretamente la molécula de Cl_2) utilizando una aproximación de tipo químico-cuántico, donde se establece un símil con su estructura electrónica estableciendo una analogía entre los “electrones” y los átomos de helio, y entre los “núcleos” y los átomos de la molécula diatómica, tras sustituir las interacciones de Coulomb por los potenciales intermoleculares presentes.

Definiendo un sistema de referencia con un origen arbitrario, al cual llamaremos en adelante “sistema de referencia de laboratorio (LF)” y designando a través de \mathbf{X}_I y \mathbf{x}_i a los vectores de posición del I -ésimo átomo de Cl y del i -ésimo átomo de He, respectivamente. El operador Hamiltoniano no relativista que representa al sistema es

$$H = -\frac{1}{2m_{\text{Cl}}} \sum_{I=1}^2 \nabla_{\mathbf{X}_I}^2 - \frac{1}{2m_{\text{He}}} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{x}_i}^2 + V(\{\mathbf{X}_I\}, \{\mathbf{x}_i\}). \quad (2.1)$$

Seleccionando como origen de coordenadas del sistema de referencia molecular su centro de masas y refiriendo las coordenadas de los átomos de He al centro geométrico de la molécula diatómica, las expresiones que relacionan los dos sistemas de coorde-

nadas son las siguientes

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{\text{CM}} &= \frac{1}{2m_{\text{Cl}} + Nm_{\text{He}}} \left(m_{\text{Cl}}\mathbf{X}_1 + m_{\text{Cl}}\mathbf{X}_2 + \sum_{i=1}^N m_{\text{He}}\mathbf{x}_i \right) \\ \mathbf{R} &= \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2 \\ \mathbf{r}_i &= \mathbf{x}_i - \frac{1}{2}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2),\end{aligned}\tag{2.2}$$

y el operador Hamiltoniano puede ser expresado como:

$$\begin{aligned}H &= -\frac{1}{2M}\nabla_{\mathbf{R}_{\text{CM}}}^2 - \frac{1}{2m}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{1}{2M}\sum_{i=1}^N\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \\ &\quad - \frac{1}{\sigma}\sum_{i=1}^N\sum_{j>i}^N\nabla_{\mathbf{r}_i}\nabla_{\mathbf{r}_j} + V(\mathbf{R}, \{\mathbf{r}_i\}),\end{aligned}\tag{2.3}$$

donde

$$\begin{aligned}M &= 2m_{\text{Cl}} + Nm_{\text{He}} && \text{Masa total del sistema} \\ \mu &= \frac{1}{2}m_{\text{Cl}} && \text{Masa reducida de la molécula diatómica Cl}_2 \\ m &= \frac{2m_{\text{Cl}}m_{\text{He}}}{2m_{\text{Cl}} + m_{\text{He}}} && \text{Masa reducida de un átomo de helio respecto al Cl}_2 \\ \frac{1}{\sigma} &= \frac{1}{m_{\text{Cl}}} && \text{Masa de polarización}\end{aligned}\tag{2.4}$$

El primer término de la ecuación (2.4) representa la energía cinética del sistema desplazándose como un todo. Como la energía potencial no depende de la posición del centro de masas, el sistema se mueve a velocidad constante. Por ello y sin pérdida de generalidad, podemos asumir que el origen se desplace con el centro de masas anulando así este primer término. Ya que la masa de polarización σ , es grande comparada con m , es razonable suponer que se pueden despreciar los términos de acoplamientos cinéticos $\nabla_i \cdot \nabla_j / \sigma$ del Hamiltoniano; además se ha demostrado que este término implica una corrección de la energía menor de 0.03 cm^{-1} para los 3 primeros estados rotacionales excitados de los átomos de helio en el agregado $\text{He}_2 @ \text{Cl}_2$ [89]. Este valor aumenta con el momento del agregado hasta dar contribuciones del orden de

0.2 cm^{-1} [15]. En resumen, esta contribución sólo será apreciable, si se consideran valores muy altos del momento angular [16].

Una vez se ha llegado a este punto, es necesario suponer alguna forma funcional del potencial, que permita generalizar fácilmente las ecuaciones a N átomos de helio. Como se discutirá con más detalle en la sección (2.3.1), es conveniente emplear componentes de interacción átomo-enlace, porque permite establecer una formulación aditiva del potencial intermolecular de acuerdo con la siguiente expresión,

$$V(\mathbf{R}, \{\mathbf{r}_i\}) = V_{\text{Cl,Cl}}(R) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N V_{\text{Cl}_2,\text{He}}(R, \mathbf{r}_i). \quad (2.5)$$

De este modo, el sistema $\text{He}_N@\text{Cl}_2$ puede ser representado como N sistemas triatómicos de tipo $\text{He}@\text{Cl}_2$ y dos tipos de sistemas diatómicos, el primero correspondiente al subsistema Cl_2 y el segundo comprendido por todos los pares de átomos He-He. Así, en resumen, eliminando la energía cinética del centro de masas, ignorando el término de acoplamiento cinético y utilizando componentes de interacción átomo-enlace, el Hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$H = H^d + \sum_{i=1}^N \left[H_i^t + \sum_{j>1}^N V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right], \quad (2.6)$$

donde se han utilizado los nuevos operadores Hamiltonianos que representan al sistema diatómico Cl_2 (H^d) y a los N sistemas triatómicos $\text{He}@\text{Cl}_2$ (H^t),

$$\begin{aligned} H^d &= -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V_{\text{Cl,Cl}}(R) \\ H_i^t &= -\frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{Cl}_2,\text{He}}(\hat{\mathbf{R}}, \mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (2.7)$$

siendo $\hat{\mathbf{R}}$ un vector unitario localizado en la misma dirección que \mathbf{R} .

El tratamiento de tipo químico-cuántico está en principio justificado debido a la diferencia en masa de los átomos de helio con respecto a la de los de cloro. De una forma completamente equivalente al caso de estructura electrónica se introduce

la aproximación adiabática de tipo Born-Oppenheimer, suponiendo que la molécula dopante Cl_2 es apenas perturbada por la presencia de los átomos de helio y por consiguiente las derivadas con respecto a las coordenadas de la molécula dopante (presentes en el operador de energía cinética) pueden ser despreciadas, introduciendo una dependencia paramétrica con respecto a éstas. Lo anterior justifica escribir la función de onda total de la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{R}, \{\mathbf{q}_i\}) = \Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R) \psi(\mathbf{R}), \quad (2.8)$$

donde se han utilizado los vectores $\mathbf{q}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ para designar de forma simultánea las coordenadas espaciales y de espín, y se ha puesto de manifiesto la dependencia paramétrica de la función Φ con respecto a la distancia entre los átomos de cloro, R . Teniendo en cuenta que la función de onda total $\Psi(\mathbf{R}, \{\mathbf{q}_i\})$ satisface la ecuación de valores propios

$$H\Psi(\mathbf{R}, \{\mathbf{q}_i\}) = E\Psi(\mathbf{R}, \{\mathbf{q}_i\}) \quad (2.9)$$

empleando la aproximación (2.8), ésta puede reescribirse como un sistema de ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \left[H_i^t + \sum_{j>i}^N V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R) &= E(R) \Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R), \\ \left[\int \Phi'(\{\mathbf{q}_i\}; R) H^d \Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R) d\mathbf{q} + E(R) \right] \psi(\mathbf{R}) &= \mathcal{E} \psi(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (2.10)$$

La primera ecuación representa el movimiento de los átomos de He alrededor de la molécula dopante a una distancia Cl-Cl fija y su resolución será el objetivo de la sección (2.1.1). La segunda ecuación representa a la molécula dopante Cl_2 , que es perturbada por la presencia de los átomos de helio y su resolución será el objetivo de la sección (2.1.2).

2.1.1. Resolución de la ecuación de Schrödinger asociada a los átomos de helio

La función de onda, solución matemática de la ecuación

$$\sum_{i=1}^N \left[H_i^t + \sum_{j>1}^N V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R) = E(R) \Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R) \quad (2.11)$$

se construye inicialmente como un producto de funciones (una función por cada átomo de helio) que recibe el nombre de “producto de Hartree”.

$$\Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{q}_i; R) \quad (2.12)$$

La función (2.12) es matemáticamente correcta, pero es físicamente inaceptable, ya que ésta debe ser simétrica o antisimétrica con respecto al grupo de permutaciones de los N átomos de helio, dependiendo, de si son bosones (^4He) o fermiones (^3He) respectivamente. Por lo tanto, en el caso particular en que cada átomo de helio venga representado por un espín-orbital diferente, una forma adecuada de escribirla es

$$\Phi(\{\mathbf{q}_i\}; R) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1; R) & \psi_1(\mathbf{q}_2; R) & \cdots & \psi_1(\mathbf{q}_N; R) \\ \psi_2(\mathbf{q}_1; R) & \psi_2(\mathbf{q}_2; R) & \cdots & \psi_2(\mathbf{q}_N; R) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{q}_1; R) & \psi_N(\mathbf{q}_2; R) & \cdots & \psi_N(\mathbf{q}_N; R) \end{vmatrix}_{\pm} \quad (2.13)$$

donde $|\cdots|_-$ es un determinante de Slater (caso de fermiones) y $|\cdots|_+$ es un permanente (caso de bosones)¹.

Los orbitales de una partícula $\psi_i(\mathbf{q}_i; R)$, pueden ser seleccionados conveniente-

¹En general, un “permanente” es un producto simetrizado de funciones de una partícula (bosón) y su forma particular depende del esquema de ocupación. Téngase en cuenta que en el caso del ^4He , la configuración de mayor peso en la expansión FCI suele ser la de todos los bosones ocupando el mismo orbital. Para detalles véase por ejemplo [15]

mente como el producto de una parte espacial por una función de espín (α o β),

$$\psi_i(\mathbf{q}_i; R) := \phi_i(\mathbf{r}_i) \mu(s_i) \quad (2.14)$$

donde $\mu(1/2) = \alpha$ y $\mu(-1/2) = \beta$ son funciones de espín que describen un átomo de ^3He con espín $(1/2)$ y $(-1/2)$, respectivamente. En el caso del ^4He , el espín es cero y así el factor de espín se hace innecesario. De este modo, en una aproximación de campo medio, cada átomo de helio ($i = 1, 2, \dots, N$) se movería “sujeto” a la siguiente ecuación de valores propios

$$\left\{ H^t + \sum_{j \neq i}^N [\mathcal{J}_j(\mathbf{r}) \pm \mathcal{K}_j(\mathbf{r})] \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

donde el signo “+” se corresponde con el caso bosónico y el signo “−” con el caso fermiónico; además, aparecen dos operadores análogos al caso de estructura electrónica, correspondientes al operador de Coulomb $\mathcal{J}_j(\mathbf{r})$ y de intercambio $\mathcal{K}_j(\mathbf{r})$, que explícitamente pueden escribirse como

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_j(\mathbf{r}) &:= \int d\mathbf{r}_j \gamma(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j) V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) \\ \mathcal{K}_j(\mathbf{r}) &:= \int d\mathbf{r}_j \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j) V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) \end{aligned} \quad (2.16)$$

donde se ha utilizado la matriz de densidad reducida de primer orden,

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) := \int \cdots \int \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N. \quad (2.17)$$

A continuación mostramos las expresiones de la energía total para algunos casos de interés [15]

- Los fermiones presentan una configuración de capa cerrada, es decir, por cada orbital espacial se seleccionan dos electrones, uno con espín α y el otro con

espín β

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \sum_{j \neq i}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.18)$$

- Los bosones (fermiones) en configuración de alto espín, es decir, una partícula por cada orbital (espín-orbital)

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \sum_{j \neq i}^N (J_{ij} \pm K_{ij}) \quad (2.19)$$

- Todos los bosones ocupando el mismo orbital

$$E = N\epsilon_1 + \frac{N(N-1)}{2} J_{11}. \quad (2.20)$$

Las ecuaciones anteriores involucran las representaciones matriciales del operador del sistema triatómico y de los operadores de Coulomb y de intercambio según,

$$\begin{aligned} \epsilon_i &:= \int \phi_i(\mathbf{r}) H^t \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ J_{ij} &:= \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \phi_j(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ K_{ij} &:= \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \phi_j(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.21)$$

Los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ hasta ahora desconocidos, son expandidos en la base de las autofunciones del Hamiltoniano correspondiente al sistema triatómico, de una forma equivalente a las funciones de base atómicas en el caso electrónico

$$\phi_i(\mathbf{q}_i; R) = \sum_i c_{ij} \chi_{a_j}(\mathbf{r}_i) \quad (2.22)$$

siendo a_i un subíndice colectivo para representar los números cuánticos necesarios para determinar el estado i -ésimo del sistema triatómico. Utilizado funciones de base

expresadas como el producto de una parte radial y una parte angular,

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}) = g_n(r; R) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.23)$$

donde $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ son armónicos esféricos y $g_n(r; R)$ son funciones numéricas calculadas mediante la resolución de las ecuaciones, obtenidas tras reemplazar (2.23) en (2.11) e integrar sobre las variables angulares para el caso de $N = 1$

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{\text{Cl}_2, \text{He}}(r, \theta_n) \right] g_n(r; R, \theta_n) = E_n(r) g_n(r; R, \theta_n). \quad (2.24)$$

Puede observarse que en esta ecuación prevalece una dependencia paramétrica del ángulo θ , cuyos valores θ_n se seleccionan sobre una malla equidistante de puntos en el intervalo $[0, \pi/2]$. Finalmente, las funciones $g_n(r; R)$ son obtenidas mediante el método de ortogonalización de Smith $g_n(r; R, \theta_n)$. Los detalles de la implementación y la forma explícita de las integrales involucradas, pueden ser consultadas en [15, 89].

Completamente al margen de la forma explícita de las funciones de base, éstas permiten expresar las ecuaciones (2.15) en una forma matricial de tipo Hartree-Fock-Roothan

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.25)$$

Esta ecuación podría ser resuelta utilizando técnicas similares a las disponibles en el caso de estructura electrónica regular. Sin embargo, a consecuencia de la fuerte repulsión que existe a cortas distancias entre los átomos de helio, se desencadena la aparición de elementos matriciales grandes que conduce a inestabilidades numéricas [90]. De este modo, se comenzó optando por truncar el potencial a cortas distancias, y empleando un procedimiento de minimización directa para forzar la convergencia [15, 91], en lugar del tradicional método de campo autoconsistente.

Recientemente, se ha desarrollado una implementación [16, 17, 92–94] que permite resolver las ecuaciones (2.11), mucho más allá de la aproximación HF eliminando la arbitrariedad presente al considerar un potencial He-He truncando. Esta imple-

mentación, permite obtener soluciones a nivel FCI, tanto para especies bosónicas como fermiónicas en cualquier configuración de espín, hasta un máximo de 4, 7 o 10 partículas dependiendo de la base empleada y el sistema considerado. En adelante nos referiremos a este método como FCI-NO y a la energía de los estados FCI-NO como $E^{\text{FCI-NO}}$.

Sin entrar en detalles, nos centraremos en las propiedades de las soluciones obtenidas con el método FCI-NO. Por ejemplo, se puede demostrar que el operador Hamiltoniano H conmuta con los operadores L_z , \mathbf{S}^2 , S_z , $\hat{\mathbf{i}}$, σ_v y por lo tanto, admiten un conjunto común de funciones propias

$$\begin{aligned}
 H\Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) &= E_n(R) \Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) \\
 L_z\Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) &= \Lambda \Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) \\
 \mathbf{S}^2\Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) &= S(S+1) \Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) \\
 S_z\Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) &= \Sigma \Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) \\
 \hat{\mathbf{i}}\Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) &= \eta \Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) \\
 \hat{\sigma}_v(xz)\Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R) &= \rho \Phi_{\mathcal{S}}(\mathbf{q}_i; R)
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

$$\mathcal{S} := E_n, \Lambda, S, \Sigma, \eta, \rho$$

donde se han introducido las siguientes magnitudes

- $E_n(R)$ es la energía del sistema
- $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, es la proyección del momento angular total $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ de los átomos de helio a lo largo del eje internuclear del sistema diatómico Cl_2 .
- S es el espín total $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$
- Σ es la proyección del espín total en el eje internuclear del sistema diatómico Cl_2 , $-S \leq \Sigma \leq S$
- η es el valor propio del operador de inversión $\hat{\mathbf{i}}$ a través del origen de coordenadas, $\eta = \pm 1$

- ρ es el valor propio del operador de reflexión $\hat{\sigma}_v(xz)$ en el plano xz que contiene el eje internuclear del sistema diatómico Cl_2 , $\rho = \pm 1$

De este modo los estados FCI-NO pueden etiquetarse mediante el conjunto $\{E_n, \Lambda, S, \Sigma\}$. A continuación nos referiremos a cada uno de los estados mediante la siguiente notación, inspirada en los términos espectroscópicos empleados para etiquetar los estados electrónicos de moléculas diatómicas, sobreentendiéndose la dependencia paramétrica en R que omitiremos por claridad.

$$\Phi_{E_n, \Lambda, S, \Sigma, \eta, \rho}(\{\mathbf{q}_i\}; R) := |\mathcal{S}\rangle := \left| n^{2S+1} \Lambda |_{\eta}^{\rho} \right\rangle \quad (2.27)$$

Como es usual, n es un “contador” que enumera en orden creciente de energía los estados que comparten el resto de números cuánticos, η representa los valores propios del operador de inversión $\hat{\mathbf{i}}$ y puede ser “+” o “-”, aunque tradicionalmente se les suele referir como “ g ” (gerade o par) o “ u ” (ungerade o impar) respectivamente. Los valores posibles de ρ (“+” o “-”) sólo se aplican a estados con $\Lambda = 0$, ya que para $\Lambda > 0$ los estados con “+” y “-” son degenerados. Al superíndice de la izquierda $2S + 1$, se conoce con el nombre de *multiplicidad* y se refiere al número de estados que tienen el mismo valor de energía pero diferente Σ , y $|\Lambda|$ se sustituye por los símbolos $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$, según $|\Lambda|$ sea $0, 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente.

En el caso particular de un único átomo de helio, utilizaremos una notación similar, pero se omitirán ρ y la multiplicidad, además se utilizarán los símbolos $\sigma, \pi, \delta, \phi, \gamma, \dots$, según los valores de $|\Lambda|$ sean $0, 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente.

$$\Phi_{E_n, \Lambda, \rho}(\{\mathbf{q}_i\}; R) = \left| n |\Lambda|_{\eta} \right\rangle \quad (2.28)$$

2.1.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger de la molécula dopante

El problema objeto de estudio en esta sección consiste en encontrar las autofunciones y autovalores asociados a la ecuación de Schrödinger

$$\left[\langle \mathcal{S}' | H^d | \mathcal{S} \rangle + E_S^{\text{FCI-NO}}(R) \delta_{\mathcal{S}', \mathcal{S}} \right] \psi(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \psi(\mathbf{R}). \quad (2.29)$$

Teniendo en cuenta que la energía FCI-NO de los átomos de helio sólo depende del estado $|\mathcal{S}\rangle$ y de la distancia interatómica R , siendo independiente de la orientación del eje internuclear del Cl_2 en el espacio, es necesario introducir un sistema de coordenadas conveniente para resolver esta ecuación, como es el sistema de referencia fijo en el espacio con ejes $x'y'z'$. Este está relacionado con el sistema de referencia molecular de ejes xyz (z coincide con el eje molecular Cl_2) a través de las rotaciones que involucran los ángulos de Euler² ϕ, θ . Esto permite escribir la ecuación (2.29) de la siguiente forma

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{2\mu R^2} \langle \mathcal{S}' | \mathbf{j}^2 | \mathcal{S} \rangle + E_S(R) \delta_{\mathcal{S}', \mathcal{S}} + V_{\text{Cl,Cl}}(R) \right] \psi(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \psi(\mathbf{R}) \quad (2.30)$$

donde se ha introducido el operador correspondiente al momento angular rotacional de la impureza \mathbf{j} . Como un primer paso, es razonable suponer que la función $\psi(\mathbf{R})$ puede descomponerse como un producto de una función radial y una rotacional,

$$\psi(\mathbf{R}) = \frac{1}{R} \chi_\nu(R) \Theta(\phi, \theta) \quad (2.31)$$

²La molécula dopante perturbada tiene únicamente dos grados de libertad rotacionales, por lo tanto el ángulo de Euler χ es redundante y su valor puede ser fijado arbitrariamente. Nosotros utilizamos la convención $\chi = 0$

donde $\chi_\nu(R)$ es la función de onda asociada a la vibración de la molécula de Cl_2 aislada. De esta manera se está asumiendo implícitamente, que esta función se perturba poco al incluir a los átomos de helio. Esto está justificado, teniendo en cuenta que en las proximidades de la posición de equilibrio de la interacción Cl-Cl, el potencial es del orden de 20000 cm^{-1} , mientras que la perturbación ocasionada por la presencia de los átomos de helio es tan solo del orden de los cientos de cm^{-1} , concretamente para el caso del Br_2 es de 300 cm^{-1} [95]. Esto implica una modificación de tan solo un 1 % en la profundidad del pozo de potencial, sin embargo, esta aproximación será menos fiable conforme se involucren estados vibracionales más altos. En nuestro caso particular sólo consideraremos el estado fundamental y el primer estado excitado. Reemplazando la ecuación (2.31) en (2.30), multiplicando por $\chi_\nu(R)$ e integrando sobre la coordenada radial R , se obtiene, la ecuación asociada a la rotación de la molécula de Cl_2 , perturbada por la presencia de los átomos de helio

$$\left[\varepsilon_\nu + B_\nu \langle \mathcal{S}' | \mathbf{j}^2 | \mathcal{S} \rangle + \delta_{\mathcal{S}'\mathcal{S}} \int dR \chi_\nu^2(R) E_S^{\text{FCI-NO}}(R) \right] \Theta(\phi, \theta) = \mathcal{E} \Theta(\phi, \theta) \quad (2.32)$$

siendo ε_ν la energía vibracional de la molécula de Cl_2 y B_ν la constante rotacional efectiva, las dos caracterizadas por el número cuántico vibracional ν

$$\begin{aligned} \varepsilon_\nu &:= \int dR \chi_\nu(R) \left[\frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{\text{Cl,Cl}}(R) \right] \chi_\nu(R) \\ B_\nu &:= \int dR \chi_\nu(R) \left[\frac{1}{2\mu R^2} \right] \chi_\nu(R) \end{aligned} \quad (2.33)$$

despreciando la dependencia paramétrica en las energías FCI-NO,

$$[\varepsilon_\nu + B_\nu \langle \mathcal{S}' | \mathbf{j}^2 | \mathcal{S} \rangle + E_S^{\text{FCI-NO}} \delta_{\mathcal{S}'\mathcal{S}}] \Theta(\phi, \theta) = \mathcal{E} \Theta(\phi, \theta) \quad (2.34)$$

Para resolver la ecuación (2.34), es necesario obtener una forma explícita del término $\langle \mathcal{S}' | \mathbf{j}^2 | \mathcal{S} \rangle$. Si definimos el momento angular total \mathbf{J} (sin incluir el espín nuclear de la dopante), como el vector suma de los momentos angulares orbital (\mathbf{L}), de espín

total (\mathbf{S}) de los átomos de helio y del momento angular rotacional de la dopante \mathbf{j}

$$\mathbf{J} := \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{j} \quad (2.35)$$

y teniendo en cuenta que el movimiento nuclear tiene lugar necesariamente en el plano que contiene el eje internuclear ($\mathbf{j}_z = 0$), el operador \mathbf{j}^2 se puede expresar como [96]

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^2 &= [\mathbf{J} - (\mathbf{L} + \mathbf{S})] \\ &= (\mathbf{J}^2 - J_z^2) + (\mathbf{L}^2 - L_z^2) + (\mathbf{S}^2 - S_z^2) \\ &\quad + (L^+ S^- + L^- S^+) - (J^+ L^- + J^- L^+) - (J^+ S^- + J^- S^+) \end{aligned} \quad (2.36)$$

donde se ha hecho uso de los operadores escalera, definidos como

$$J^\pm = J_x \pm iJ_y, \quad L^\pm = L_x \pm iL_y, \quad S^\pm = S_x \pm iS_y. \quad (2.37)$$

La notación puede ser simplificada empleando los siguientes operadores hermíticos, a los que en adelante nos referiremos como “acoplamientos de Coriolis”

$$\mathbf{LS} := L^+ S^- + L^- S^+, \quad \mathbf{JL} := J^+ L^- + J^- L^+, \quad \mathbf{JS} := J^+ S^- + J^- S^+ \quad (2.38)$$

con lo que finalmente el operador \mathbf{j}^2 puede expresarse como,

$$\mathbf{j}^2 = (\mathbf{J}^2 - J_z^2) + (\mathbf{L}^2 - L_z^2) + (\mathbf{S}^2 - S_z^2) + \mathbf{LS} - \mathbf{JL} - \mathbf{JS}. \quad (2.39)$$

Los últimos tres términos que representan los términos de Coriolis, acoplan los momentos angulares orbital, total y de espín, y son responsables de la interacción entre diferentes estados de los átomos de helio. Despreciando estos términos, la ecuación (2.34) es equivalente a la ecuación de Schödinger de un rotor rígido compartiendo el

mismo conjunto de autofunciones, que pueden escribirse como

$$\Theta(\phi, \theta) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \mathcal{D}_{\Omega M}^{J*}(\phi, \theta, 0) := |JM\Omega\rangle, \quad (2.40)$$

Finalmente, la energía total de un nivel vibro-rotacional viene dada por la expresión,

$$\mathcal{E}_{\nu \mathcal{S}}^{J\Omega} := \varepsilon_{\nu} + E_{\mathcal{S}} + B_{\nu} \left[J(J+1) - \Omega^2 + \langle \mathcal{S} | \mathbf{L}^2 | \mathcal{S} \rangle - \Lambda^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \right]. \quad (2.41)$$

De esta forma, los operadores \mathbf{J}^2 , J_z^2 , \mathbf{L}^2 , L_z^2 , \mathbf{S}^2 y S_z^2 son diagonales en la base $|\mathcal{S}\rangle |JM\Omega\rangle$. Esta base se conoce como la “base (a) de Hund” y refleja una separación adiabática natural que es consecuencia del fuerte acoplamiento entre el movimiento de los átomos de helio y el eje intermolecular de la molécula de Cl_2 . Aunque esta selección es la más natural y fácil de implementar, no siempre es la más conveniente, ya que puede oscurecer la interpretación de algunos resultados. Sin embargo, se tiene la certeza de que los valores propios de la energía son independientes de la base seleccionada, siempre y cuando ésta sea completa. En este trabajo utilizaremos la base (a) de Hund, a menos que se indique lo contrario y emplearemos la siguiente notación para representar a un elemento de esta base

$$|\mathcal{S}\rangle |JM\Omega\rangle := |\mathcal{S}_{\Omega}; JM\rangle := \left| n^{2S+1} |\Lambda|_{\rho(\Omega)}^{\eta}; JM \right\rangle. \quad (2.42)$$

Ω se ha introducido junto con el símbolo asociado al estado FCI-NO \mathcal{S} , para reflejar la ligadura ($\Omega = \Lambda + \Sigma$). Por lo tanto, con el fin de resolver la ecuación (2.34), incluyendo los operadores no diagonales, supondremos que sus vectores solución o niveles vibro-rotacionales $|\phi_i\rangle$ pueden ser expresados en la base diagonal (en adelante “estados mezclados”)

$$|\varphi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |S_j \Omega_j; J_j M_j\rangle. \quad (2.43)$$

donde el sumatorio en j se extiende a todos los estados posibles de tal manera que $\Omega_j = -J_j, \dots, 0, \dots, J_j$. Reemplazando (2.43) en la ecuación (2.34), se llega a la

siguiente ecuación matricial de valores propios

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}\mathbf{C} &= \varepsilon\mathbf{C} \\
 (\mathbf{H})_{ij} &:= \varepsilon_{\nu S_i}^{J_i \Omega_i} \delta_{ij} + B_\nu [(\mathbf{L}\mathbf{S})_{ij} - (\mathbf{J}\mathbf{L})_{ij} - (\mathbf{J}\mathbf{S})_{ij}] \\
 (\mathbf{C})_{ij} &:= c_{ij} \\
 (\varepsilon)_{ij} &:= \varepsilon_{ij} \delta_{ij}
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

siendo ε_{ii} la energía del estado mezclado i -iésimo y donde los elementos matriciales de los operadores no diagonales vienen dados por

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{L}\mathbf{S})_{ij} &:= \langle \mathcal{S}_{i\Omega_i}; J_i M_i | \mathbf{L}\mathbf{S} | \mathcal{S}_{j\Omega_j}; J_j M_j \rangle \\
 (\mathbf{J}\mathbf{L})_{ij} &:= \langle \mathcal{S}_{i\Omega_i}; J_i M_i | \mathbf{J}\mathbf{L} | \mathcal{S}_{j\Omega_j}; J_j M_j \rangle \\
 (\mathbf{J}\mathbf{S})_{ij} &:= \langle \mathcal{S}_{i\Omega_i}; J_i M_i | \mathbf{J}\mathbf{S} | \mathcal{S}_{j\Omega_j}; J_j M_j \rangle
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

Estos elementos matriciales han sido ampliamente utilizados en problemas de estructura electrónica [96] y son completamente equivalentes a los aquí obtenidos. De este modo, puede aprovecharse esta analogía para obtener su forma explícita.

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{L}\mathbf{S})_{ij} &= f_{S_i \Sigma_i}^\pm \langle \mathcal{S}_i | L^\mp | \mathcal{S}_j \rangle \quad \text{si} \quad \Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta S = \Delta\Omega = 0 \\
 (\mathbf{J}\mathbf{L})_{ij} &= f_{J_i \Omega_i}^\pm \langle \mathcal{S}_i | L^\mp | \mathcal{S}_j \rangle \quad \text{si} \quad \Delta\Lambda = \Delta\Omega = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta\Sigma = \Delta S = 0 \\
 (\mathbf{J}\mathbf{S})_{ij} &= f_{S_i \Sigma_i}^\pm f_{J_i \Omega_i}^\pm \quad \text{si} \quad \Delta\Sigma = \Delta\Omega = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta\Lambda = \Delta S = 0
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

siendo cero cualquier otro elemento matricial que no satisfaga las condiciones anteriores y donde se ha utilizado la función auxiliar

$$f_{ab}^\pm := \sqrt{a(a+1) - b(b \pm 1)}. \tag{2.47}$$

Como se puede observar, los elementos matriciales de la ecuación (2.46) no acoplan distintos valores de J (J es un buen número cuántico), por lo tanto la matriz \mathbf{H}

puede ser factorizada en bloques de acuerdo con el valor de J

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}^{J_1} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}^{J_2} & \dots & \mathbf{0} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{H}^{J_n} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

y por consiguiente, la ecuación (2.44), puede ser dividida en n ecuaciones matriciales independientes

$$\mathbf{H}^{J_i} \mathbf{C}^{J_i} = \boldsymbol{\varepsilon}^{J_i} \mathbf{C}^{J_i} \quad \therefore \quad i \leq n \quad (2.49)$$

siendo J_n el máximo valor de J a considerar. Esta selección saca partido de que los observables convergen cuando J aumenta, en especial los momentos de transición involucrados en las propiedades espectroscópicas como se mostrará mas adelante y, además permite reducir el costo computacional. Finalmente, la solución de la ecuación de la molécula diatómica rotante perturbada por la presencia de los átomos de helio (ver ecuación (2.29)), se consigue a través de la diagonalización de las matrices \mathbf{H}^J

$$\boldsymbol{\varepsilon}^J, \mathbf{C}^J \leftarrow \text{diag}(\mathbf{H}^J) \quad (2.50)$$

siendo la solución explícita

$$\psi_i^{JM}(\mathbf{R}) = \frac{1}{R} \chi_\nu(R) \sum_j c_{ij}^J |\mathcal{S}_j \Omega_j; JM\rangle, \quad \Omega_j = -J, \dots, 0, \dots, J \quad (2.51)$$

$$\varepsilon_i^J = (\boldsymbol{\varepsilon}^J)_{ii}$$

Estas soluciones son las que hemos utilizado en el algoritmo computacional que se describirá en la sección (2.2). Sin embargo, con la finalidad de racionalizar las propiedades espectroscópicas de estos sistemas ($\text{He}_N @ \text{Cl}_2$), en los que aparecen involucrados operadores de transición y una serie de reglas de selección basadas en la paridad, es importante convertir las soluciones mostradas en (2.51), a través de una transformación lineal, en un conjunto de funciones propias del operador de pa-

ridad, a fin de conocer de antemano qué estados pueden estar conectados a través del operador de transición.

El efecto del operador de paridad \hat{P} (inversión de las coordenadas espaciales de todas las partículas) sobre las funciones de la base diagonal es [97].

$$\hat{P} |\mathcal{S}_\Omega; JM\rangle = (-1)^{J-S+s} |\mathcal{S}_{-\Omega}; JM\rangle \quad (2.52)$$

por consiguiente, una base adaptada a la paridad se consigue mediante la combinación lineal normalizada de los dos estados involucrados

$$|\mathcal{S}_{|\Omega|}; JMp\rangle := \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} \left[|\mathcal{S}_\Omega; JM\rangle + p |\mathcal{S}_{-\Omega}; JM\rangle \right] \quad (2.53)$$

donde p se corresponde con el signo de la combinación lineal y en adelante lo representaremos por p^+ y p^- para los casos en que sea positivo o negativo, respectivamente, y así poder diferenciarlo de los valores propios $\eta = \pm$ del operador de inversión. Haciendo actuar el operador \hat{P} sobre los elementos de esta nueva base, se obtiene la siguiente ecuación de valores propios

$$\hat{P} |\mathcal{S}_{|\Omega|}; JMp\rangle = p(-1)^{J-S+s} |\mathcal{S}_{|\Omega|}; JMp\rangle \quad (2.54)$$

que permite etiquetar el conjunto de funciones ψ_i de la ecuación (2.29) de acuerdo a su paridad p

$$\psi_i^{JMp}(\mathbf{R}) = \frac{1}{R} \chi_\nu(R) \sum_j \sqrt{2(1+\delta_{\Omega_j 0})} c_{ij}^J |\mathcal{S}_{j|\Omega_j|}; JMp\rangle \quad (2.55)$$

donde la sumatoria en j , ahora sólo incluye $J+1$ términos correspondientes a los elementos $|\Omega_j| = 0, 1, \dots, J$.

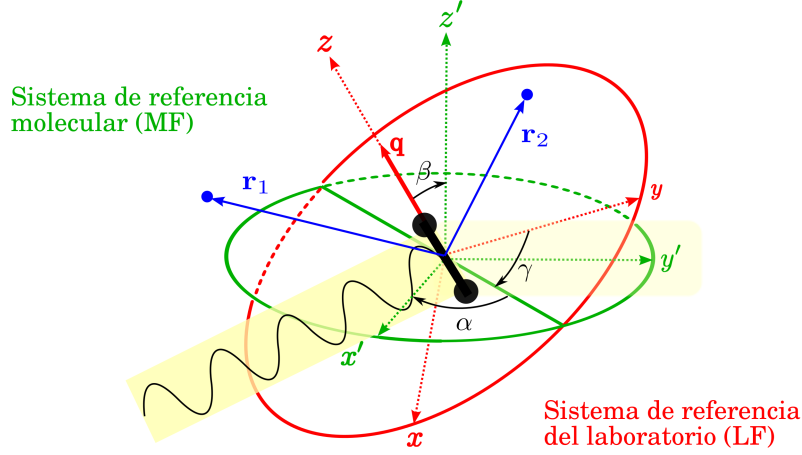


Figura 2.1: Representación geométrica de los sistemas de referencia utilizados en la simulación del espectro Raman vibro-rotacional del agregado $\text{He}_2 @ \text{Cl}_2$. El sistema diatómico central en color negro representa al Cl_2 , mientras que los vectores en color azul representan la posición de los dos átomos de He.

2.1.3. Espectro Raman vibro-rotacional

Debido a las características del sistema diatómico considerado (homonuclear y homoisotópico), se considera el proceso Raman a dos fotones

$$\text{He}_n @ \text{Cl}_2(i) + \hbar\omega_0 \longrightarrow \text{He}_n @ \text{Cl}_2(f) \longrightarrow \begin{cases} \text{He}_n @ \text{Cl}_2 + \hbar\omega_{fi} \\ n\text{He} + \text{Cl}_2 \end{cases} \quad (2.56)$$

donde el primer fotón de energía $\hbar\omega_0$ se “encarga” de polarizar el sistema, generando un dipolo eléctrico inducido que permite la interacción con la radiación electromagnética. Posteriormente el sistema pasa a un estado intermedio que eventualmente decae a un estado final f mediante la emisión de un fotón de energía $\hbar\omega_{fi}$. Además, teniendo en cuenta que el sistema está débilmente ligado, la energía absorbida puede ser suficiente para disociar el agregado, mediante un proceso conocido como “predisociación vibracional”, del cual dependerá la anchura de las bandas en el perfil de la sección eficaz para este proceso.

2.1.4. Cálculo de las intensidades espectrales

Para estudiar este proceso es necesario establecer un sistema de coordenadas que permita expresar convenientemente la interacción con la radiación electromagnética. De este modo podemos fijar un primer sistema de referencia, al cual denominaremos “Sistema de Referencia de Laboratorio (LF)”, cuyo eje z' coincida con el vector de polarización de la radiación incidente y un segundo sistema de referencia, al que denominaremos “Sistema de referencia molecular (MF)”, cuyo eje z sea paralelo al vector \mathbf{R} que une los dos átomos cloro o el eje molecular. Estos sistemas de referencia están relacionados mediante rotaciones a través de los ángulos de Euler (α, β, γ) , tal como se muestra en la figura (2.1). Teniendo en cuenta, que la luz se propaga a lo largo del eje y' y sus efectos son detectados en la dirección x' , las componentes esféricas del operador de momento dipolar inducido pueden ser expresadas en MF como [98]

$$\mu_k \sim \sum_{m=-1}^1 (-1)^m \hat{\alpha}_m \sum_{n=0}^2 (2n+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & n \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & n \\ -k & 0 & k \end{pmatrix} \mathcal{D}_{0-k}^n(\beta, \alpha, 0) \quad (2.57)$$

Sin embargo, si consideramos además que la luz detectada también es polarizada y sólo proviene de emisiones paralelas al eje molecular, el operador de la ecuación (2.57) toma una forma particularmente simple

$$\mu_0 = \hat{\alpha} \mathcal{D}_{00}^1(\beta, \alpha, 0) + \frac{2}{3} \hat{\beta} \mathcal{D}_{00}^2(\beta, \alpha, 0) \quad (2.58)$$

donde $\hat{\alpha} := (\alpha_0 + 2\alpha_1)/3$ y $\hat{\beta} := \alpha_0 - \alpha_1$ corresponden a los operadores asociados a las componentes isotrópica y anisotrópica de la polarizabilidad, respectivamente.

La intensidad de la línea de absorción $I_{if}(T)$ con energía $\hbar\omega_0$ en resonancia con la transición $\psi_i \rightarrow \psi_f$, está determinada por la población del nivel inicial w_i y el valor esperado del momento de transición de dipolo inducido a través de un “promedio

térmico” sobre todos los estados iniciales del sistema

$$I_{i \rightarrow f}(T) \propto \left(\frac{w_i}{2J_i + 1} \right) \sum_{M_i} \left| \langle \psi_i^{J_i M_i} | \mu | \psi_f^{J_f M_f} \rangle \right|^2$$

$$w_i := \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_j/kT}} \quad (2.59)$$

Por claridad, centraremos la discusión en el valor esperado del momento de transición, en lugar de implicar directamente la expresión de la intensidad $I_{i \rightarrow f}(T)$. Así, para la transición $\psi_i \rightarrow \psi_f$, utilizando la ecuación (2.51), el momento de transición adopta la expresión

$$\langle \psi_i^{J_i M_i} | \mu | \psi_f^{J_f M_f} \rangle = \frac{\delta_{S_i S_f}}{4\pi} \sum_{kl} c_{ik}^{J_i} c_{fl}^{J_f} \left[\alpha_{\nu_i \nu_f} \langle J_i \Omega_k M_i | \mathcal{D}_{00}^0 | J_f \Omega_l M_f \rangle \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \beta_{\nu_i \nu_f} \langle J_i \Omega_k M_i | \mathcal{D}_{00}^2 | J_f \Omega_l M_f \rangle \right] \quad (2.60)$$

donde se han utilizado las siguientes definiciones, para los valores de expectación de las componentes de la polarizabilidad

$$\alpha_{\nu_i \nu_f} := \int \chi_{\nu_i}(R) \hat{\alpha}(R) \chi_{\nu_f}(R) dR$$

$$\beta_{\nu_i \nu_f} := \int \chi_{\nu_i}(R) \hat{\beta}(R) \chi_{\nu_f}(R) dR \quad (2.61)$$

y también se ha introducido una aproximación adicional, que consiste en suponer que la polarizabilidad de la molécula de Cl_2 no cambia por la presencia de los átomos de helio circundantes. Por lo tanto los operadores $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$, dependen únicamente de la distancia internuclear R . Como consecuencia, aparece el término $\delta_{S_i S_f}$, debido a la ortonormalidad de las autofunciones *FCI-NO* $|\mathcal{S}\rangle$, que restringe el proceso a transiciones puramente rotacionales, conservándose el estado de los átomos de helio.

Utilizando la forma analítica de la integral de tres matrices de Wigner, cuando la variable azimutal está ausente

$$\int \mathcal{D}_{M'\Omega'}^{J'} \mathcal{D}_{00}^n \mathcal{D}_{M\Omega}^{J*} d\tau = 4\pi \delta_{M'M} \delta_{\Omega'\Omega} (-1)^M \begin{pmatrix} J & n & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & n & J' \\ -\Omega & 0 & \Omega' \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

se obtiene la expresión final del momento de transición

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{J_i M_i} | \mu | \psi_f^{J_f M_f} \rangle &= \sqrt{(2J_i + 1)(2J_f + 1)} \delta_{S_i S_f} \delta_{M_i M_f} \delta_{\Omega_i \Omega_f} \\ &\times \sum_{kl} c_{ik}^{J_i} c_{fl}^{J_f} \left[\alpha_{\nu_i \nu_f} \begin{pmatrix} J_i & 0 & J_f \\ -M_i & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & 0 & J_f \\ -\Omega_k & 0 & \Omega_k \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3} \beta_{\nu_i \nu_f} \begin{pmatrix} J_i & 2 & J_f \\ -M_i & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & 2 & J_f \\ -\Omega_k & 0 & \Omega_k \end{pmatrix} \right] \end{aligned} \quad (2.63)$$

donde aparece de forma natural la regla de conservación de los números cuánticos M_i y Ω_i , por las relaciones de simetría de los símbolos $3j$.

Es conveniente resaltar que al ignorar los operadores de acoplamiento (**LS**, **JL**, **JS**), la resolución de la ecuación de Schrödinger asociada a los átomos de helio es diagonal en la base (a) de Hund y el momento de transición de la ecuación (2.63) se reduce a

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{S}_{i\Omega_i}; J_i M_i | \mu | \mathcal{S}_{f\Omega_f}; J_f M_f \rangle &= \\ &\sqrt{(2J_i + 1)(2J_f + 1)} \delta_{S_i S_f} \delta_{M_i M_f} \delta_{\Omega_i \Omega_f} \\ &\times \left[\alpha_{\nu_i \nu_f} \begin{pmatrix} J_i & 0 & J_f \\ -M_i & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & 0 & J_f \\ -\Omega_i & 0 & \Omega_i \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3} \beta_{\nu_i \nu_f} \begin{pmatrix} J_i & 2 & J_f \\ -M_i & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & 2 & J_f \\ -\Omega_k & 0 & \Omega_k \end{pmatrix} \right] \end{aligned} \quad (2.64)$$

De este modo se recupera la expresión usual utilizada para el cálculo de espectros Raman sin incluir los efectos de Coriolis del $\text{He}_N @ \text{Cl}_2$ [87, II] y de otros sistemas como es el $^3\text{He}_N @ \text{Br}_2$ [99]. Al espectro calculado con la expresión anterior, lo denominaremos *espectro sin acoplamientos de Coriolis*. Además, se puede sacar partido de esta última expresión, para simplificar aún mas la ecuación (2.63), como sigue:

$$\langle \psi_i^{J_i M_i} | \mu | \psi_f^{J_f M_f} \rangle = \sum_{kl} c_{ik}^{J_i} c_{fl}^{J_f} \langle \mathcal{S}_{k\Omega_k}; J_i M_i | \mu | \mathcal{S}_{l\Omega_l}; J_f M_f \rangle \quad (2.65)$$

lo cual implica que el momento de transición entre estados mezclados, puede expresarse como una suma ponderada por los coeficientes de combinación entre los estados puros que los componen. A los espectros calculados con esta ecuación, los denominaremos en adelante *espectros con acoplamientos de Coriolis*.

El algoritmo que se ha desarrollado en esta tesis, está basado en la ecuación (2.65), sin embargo, con la finalidad de facilitar la descripción espectroscópica de estos sistemas, es necesario utilizar una descripción de acuerdo a la paridad. En efecto la paridad induce sus propias reglas de selección, que analizaremos a continuación. Hay que aclarar, que este programa no realiza asignaciones de paridad y por tanto, ésto debe analizarse *a posteriori*.

2.1.5. Reglas de selección basadas en la paridad

Con la finalidad de obtener una descripción de acuerdo a la paridad, considérese una transición entre los siguientes dos estados puros de paridad definida:

$$|\mathcal{S}_{i|\Omega_i|}; J_i M_i p_i\rangle \rightarrow |\mathcal{S}_{f|\Omega_f|}; J_f M_f p_f\rangle. \quad (2.66)$$

Teniendo en cuenta la igualdad (2.65), es fácil demostrar que el momento de transición viene dado como

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{S}_{i|\Omega_i|}; J_i M_i p_i | \mu | \mathcal{S}_{f|\Omega_f|}; J_f M_f p_f \rangle = \\ \frac{1}{2(1 + \delta_{\Omega 0})} \left[\langle \mathcal{S}_{i\Omega_i}; J_i M_i | \mu | \mathcal{S}_{f\Omega_f}; J_f M_f \rangle \right. \\ \left. + p_i p_f \langle \mathcal{S}_{i-\Omega_i}; J_i M_i | \mu | \mathcal{S}_{f-\Omega_f}; J_f M_f \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.67)$$

haciendo uso de las propiedades de simetría de los símbolos $3j$

$$\langle \mathcal{S}_{i-\Omega_i}; J_i M_i | \mu | \mathcal{S}_{f-\Omega_f}; J_f M_f \rangle = (-1)^{J_i + J_f} \langle \mathcal{S}_{i\Omega_i}; J_i M_i | \mu | \mathcal{S}_{f\Omega_f}; J_f M_f \rangle \quad (2.68)$$

se obtiene finalmente la expresión deseada

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{S}_{i|\Omega_i|}; J_i M_i p_i | \mu | \mathcal{S}_{f|\Omega_f|}; J_f M_f p_f \rangle = \\ \frac{1}{2(1 + \delta_{\Omega 0})} \left[1 + p_i p_f (-1)^{\Delta J + a} \right] \langle \mathcal{S}_{i\Omega_i}; J_i M_i | \mu | \mathcal{S}_{f\Omega_f}; J_f M_f \rangle \end{aligned} \quad (2.69)$$

donde el segundo factor, involucra la paridad de los dos estados y su variación en J ($\Delta J = J_f - J_i$), dando lugar a las siguientes reglas de selección:

- Si J toma valores enteros ($a = 0$) y ...

$$\begin{aligned} \Delta J = 0, 2, 4, \dots &\implies p^\pm \rightarrow p^\pm, \quad p^\pm \not\rightarrow p^\mp \\ \Delta J = 1, 3, 5, \dots &\implies p^\pm \not\rightarrow p^\pm, \quad p^\pm \rightarrow p^\mp \end{aligned} \quad (2.70)$$

- Si J toma valores semienteros ($a = 1$) y ...

$$\begin{aligned} \Delta J = 0, 2, 4, \dots &\implies p^\pm \not\rightarrow p^\pm, \quad p^\pm \rightarrow p^\mp \\ \Delta J = 1, 3, 5, \dots &\implies p^\pm \rightarrow p^\pm, \quad p^\pm \not\rightarrow p^\mp \end{aligned} \quad (2.71)$$

La ecuación (2.69) es fácilmente generalizable al caso de una transición que involucra dos estados mezclados de paridad definida ($\psi_i^{p_i} \rightarrow \psi_f^{p_f}$) utilizando (2.65), por lo que se obtiene

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_i^{J_i M_i p_i} \middle| \mu \middle| \psi_f^{J_f M_f p_f} \right\rangle = & \left[1 + p_i p_f (-1)^{\Delta J + a} \right] \\ & \times \sum_{kl} \frac{c_{ik}^{J_i} c_{fl}^{J_f}}{2(1 + \delta_{\Omega 0})} \langle \mathcal{S}_{i|\Omega_i|}; J_i M_i p_i \middle| \mu \middle| \mathcal{S}_{f|\Omega_f|}; J_f M_f p_f \rangle \end{aligned} \quad (2.72)$$

y por tanto, las reglas de selección (2.70) y (2.71) se mantienen vigentes para el caso de estados mezclados.

2.2. Detalles del algoritmo

2.2.1. Descripción del algoritmo

En la figura (2.2) se muestra un diagrama de flujo del programa `HenX2Spec`. A continuación se muestra el proceso paso a paso:

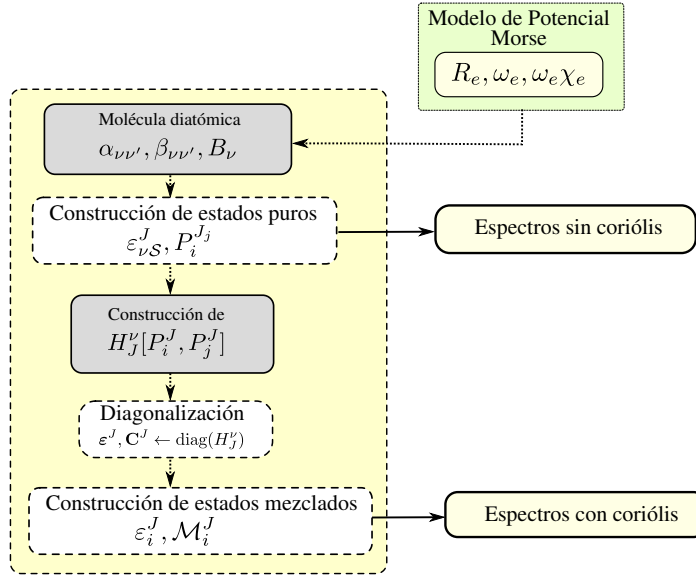


Figura 2.2: Diagrama de flujo del programa HenX2Spec.

1. El primer paso consiste en introducir los parámetros del potencial de Morse de la molécula aislada. En el caso particular del Cl_2 , los valores de los parámetros fueron tomados de la base de datos NIST [100] y son los siguientes

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Cl,Cl}}(R) &= D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)} \right] \\
 D_e &= \frac{\omega_e^2}{4\omega_e \chi_e} & \alpha &= \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} & \mu &= \frac{1}{2}m
 \end{aligned} \tag{2.73}$$

$$\begin{aligned}
 R_e &= 1.9879 \text{ Å} & \omega_e &= 559.72 \text{ cm}^{-1} \\
 \omega_e \chi_e &= 2.675 \text{ cm}^{-1} & m &= 35.4257 \text{ amu}
 \end{aligned}$$

Posteriormente se obtienen los estados vibracionales mediante integración numérica de la siguiente ecuación, utilizando el método de Thrular-Numerov [101]

$$\left[\frac{1}{2\mu R^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{\text{Cl,Cl}}(R) \right] \chi_\nu(R) = \epsilon_\nu \chi_\nu(R). \tag{2.74}$$

Las constantes rotacionales B_0 , B_1 y los elementos matriciales de la polarizabilidad α_{01} , β_{01} , se calculan también mediante integración numérica de las

siguientes ecuaciones, siguiendo la regla de 5 puntos de Boole

$$\begin{aligned} B_\nu &= \int \chi_\nu(R) \left[\frac{1}{2\mu R^2} \right] \chi_\nu(R) dR \\ \alpha_{\nu\nu'} &= \int \chi_\nu(R) \hat{\alpha}(R) \chi_{\nu'}(R) dR \\ \beta_{\nu\nu'} &= \int \chi_\nu(R) \hat{\beta}(R) \chi_{\nu'}(R) dR \end{aligned} \quad (2.75)$$

donde se ha utilizado la forma explícita de las componentes esférica y anisotrópica de la polarizabilidad, publicadas por Maroulis y colaboradores [102],

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}(R) &= 30.91 + 7.05(R - R_e) + 1.73(R - R_e)^2 - 2.17(R - R_e)^3 \\ \hat{\beta}(R) &= 16.83 + 12.52(R - R_e) + 5.49(R - R_e)^2 - 4.50(R - R_e)^3 \end{aligned} \quad (2.76)$$

2. El segundo paso corresponde a la construcción de los estados puros, que simbolizaremos como $P_\nu^J = \{\mathbf{n}, \varepsilon\}$, donde ν es el número cuántico vibracional, \mathbf{n} contiene una lista de los números cuánticos necesarios para determinarlo unívocamente $\mathbf{n} = (n, \Lambda, S, \Sigma, J, \Omega, M)$ y ε es su energía; es de observar que la energía no involucra su componente vibracional, ya que se ha seleccionado como valor de referencia el de la transición pura $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$. Como resultado final, se obtienen dos vectores L_0 ($\nu = 0$) y L_1 ($\nu = 1$), comprendiendo los estados de la representación diagonal, directamente agrupados según su valor de J

$$\begin{aligned} L_\nu[J_1] &= (P_0^{J_1}, P_1^{J_1}, \dots) \\ L_\nu[J_2] &= (P_0^{J_2}, P_1^{J_2}, \dots) \\ &\vdots \\ L_\nu[J_{\max}] &= (P_0^{J_{\max}}, P_1^{J_{\max}}, \dots) \end{aligned} \quad (2.77)$$

El algoritmo en pseudocódigo para la construcción de los estados puros se muestra a continuación,

1	Para $k = 1$ Hasta N Hacer
2	$n, S, \Lambda , \langle L^2 \rangle, E^{\text{FCI-NO}} \xleftarrow{\text{leer}} \text{“fichero de entrada”}$
3	Para $\Sigma = -S$ Hasta S Hacer
4	Para $s = -1$ y 1 Hacer
5	$\Omega = s \Lambda + \Sigma$
6	Para $J = \Omega$ Hasta J_{\max} Hacer
7	$\varepsilon = J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 + \langle L^2 \rangle + \Lambda^2$
8	$P_0^J = \left\{ \left(n, \Lambda, S, \Sigma, J, \Omega, M \right), E^{\text{FCI-NO}} + B_0 \varepsilon \right\}$
9	$P_1^J = \left\{ \left(n, \Lambda, S, \Sigma, J, \Omega, M \right), E^{\text{FCI-NO}} + B_1 \varepsilon \right\}$
10	$L_0[J] \xleftarrow{\text{añadir}} P_0$
11	$L_1[J] \xleftarrow{\text{añadir}} P_1$
12	Fin Para
13	Fin Para
14	Fin Para
15	Fin Para

3. Este paso consiste en el cálculo de los espectros sin incluir los acoplamientos de Coriolis, para cada una de las ramas (O, P, Q, R, S), correspondientes a los valores de ΔJ $(-2, -1, 0, 1, 2)$, respectivamente. El resultado final es un vector de parejas por cada valor de ΔJ ,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A}[-2] &= \left(\left\{ I_1^{(-2)}, \Delta E_1^{(-2)} \right\}, \left\{ I_2^{(-2)}, \Delta E_2^{(-2)} \right\}, \dots \right) \\
 &\vdots \\
 \mathcal{A}[0] &= \left(\left\{ I_1^{(0)}, \Delta E_1^{(0)} \right\}, \left\{ I_2^{(0)}, \Delta E_2^{(0)} \right\}, \dots \right) \\
 &\vdots \\
 \mathcal{A}[2] &= \left(\left\{ I_1^{(2)}, \Delta E_1^{(2)} \right\}, \left\{ I_2^{(2)}, \Delta E_2^{(2)} \right\}, \dots \right)
 \end{aligned} \tag{2.78}$$

cada pareja $\{\dots\}$ incluye un valor para la intensidad y otro para la diferencia de energía de la resonancia. El espectro de líneas, se construye simplemente representando estos dos valores, para cada ΔJ . El espectro continuo, se repre-

senta vistiendo cada una de las líneas de absorción con funciones Lorentzianas de acuerdo a la anchura proporcionada en el fichero de entrada.

```

1  Para Cada  $P_i \in L_\nu[J]$  Hacer
2       $E_i = \left( P_i \xrightarrow{\text{tomar}} \varepsilon \right)$ 

3      Para Cada  $P_j \in L_\nu[J + \Delta J]$  Hacer
4           $E_j = \left( P_j \xrightarrow{\text{tomar}} \varepsilon \right)$ 

5           $I = 0$ 

6          Si  $\Delta n = 0$  y  $\Delta \Omega = 0$  Entonces
7              Para  $M = -J_i$  Hasta  $J_j$  Hacer
8                   $I \xleftarrow{\text{sumar}} w_0 \mu^2 / (2J_i + 1)$ 
9              Fin Para
10             Fin Si

11              $\mathcal{A}[\Delta J] \xleftarrow{\text{añadir}} \{I, E_j - E_i\}$ 

12         Fin Para

13     Fin Para

```

4. El tercer paso consiste en la construcción de las matrices $H_J^{(\nu)}$ en la base de los estados diagonales. Se necesitan $2J_{\max}$ matrices al verse involucrados dos estados vibracionales $\nu = 0, 1$. Los elementos diagonales para cada una de las matrices se asignan como las energías de los estados puros y los elementos extradiagonales según las reglas de selección (2.46). Los elementos matriciales de los acoplamientos **LS** y **JL**, requieren los valores $L_{P_i P_j}^\pm = \langle P_i | L^\pm | P_j \rangle$, que es necesario proveer desde el fichero de entrada. El algoritmo en pseudocódigo se muestra a continuación,

1	Para Cada $P_i \in L_\nu[J]$ Hacer
2	$H_J^{(\nu)}[P_i, P_i] = \left(P_i^{(J)} \xrightarrow{\text{tomar}} \varepsilon \right)$
3	Para Cada $P_j \in L_\nu[J]$ Hacer
4	$L_{P_i P_j}^+ \xleftarrow{\text{leer}}$ “fichero de entrada”
5	$L_{P_i P_j}^- \xleftarrow{\text{leer}}$ “fichero de entrada”
6	Si $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$ y $\Delta n = 0$ Entonces
7	$H_J^{(\nu)}[P_i, P_j] \xleftarrow{\text{sumar}} -B_\nu f_{J\Omega}^\pm f_{S\Sigma}^\pm$
8	Fin Si
9	Si $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$ y $\Delta S = \Delta\Sigma = 0$ Entonces
10	$H_J^{(\nu)}[P_i, P_j] \xleftarrow{\text{sumar}} -B_\nu L_{P_i P_j}^\mp f_{J\Omega}^\pm$
11	Fin Si
12	Si $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ y $\Delta\Omega = \Delta S = 0$ Entonces
13	$H_J^{(\nu)}[P_i, P_j] \xleftarrow{\text{sumar}} B_\nu L_{P_i P_j}^\pm f_{S\Sigma}^\mp$
14	Fin Si
15	Fin Para
16	Fin Para

5. En este paso se construyen los estados mezclados, conteniendo cada uno de ellos un vector de coeficientes \mathbf{c} , un vector de estados puros \mathbf{P} y un valor de la energía ε_i , según la siguiente estructura

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}_\nu^J[1] &= \left(\{C_{11}^J, C_{12}^J, \dots\}, \{P_1^J, P_2^J, \dots\}, \varepsilon_1^J \right) \\
 \mathcal{M}_\nu^J[2] &= \left(\{C_{21}^J, C_{22}^J, \dots\}, \{P_1^J, P_2^J, \dots\}, \varepsilon_2^J \right) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{2.79}$$

Para cada valor de J , se obtienen tantos estados mezclados como estados puros haya. Los coeficientes son calculados mediante la diagonalización de la matriz H_ν^J . Esto permite asignar sus correspondientes estados puros. El pseudocódigo del procedimiento se muestra a continuación

```

1  Para Cada  $J$  Hacer
2       $\epsilon^J, \mathbf{C}^J \leftarrow \text{diag}(H_J^\nu)$ 
3
4      Para  $i = 1$  Hasta  $\text{size}(\mathbf{C}^J)$  Hacer
5           $\mathcal{M}_\nu^J[i] \xleftarrow{\text{seleccionar}} \epsilon^J[i]$ 
6
7          Para  $j = 1$  Hasta  $\text{size}(\mathbf{C}^J)$  Hacer
8               $\mathcal{M}_\nu^J[i] \xleftarrow{\text{añadir}} \{C^J[i][j], L_\nu[J][j]\}$ 
9          Fin Para
10
11      Fin Para
12
13 Fin Para Cada

```

6. El último paso consiste en la representación del espectro incluyendo los efectos de Coriolis. Para esto es suficiente invocar al procedimiento mostrado en el paso 3 para cada pareja de estados puros que se pueda formar entre las componentes de los dos estados mezclados involucrados, haciendo uso de la ecuación (2.65).

2.2.2. Instrucciones de instalación

El programa `HenX2Spec` es distribuido en un fichero `.tar.gz` adjunto a este trabajo o disponible por solicitud Pilar.deLara.Castells@csic.es. En plataformas linux, el fichero se descomprime mediante los siguientes comandos

```

$ tar xvfz HenX2Spec-XXXXXXXXX.tar.gz
$ cd HenX2Spec
$ ls
doc  examples  src

```

los pasos de instalación son los siguientes

```

$ cd src
$ make
$ export PATH=$PATH:$PWD

```

De este modo, el programa ya está listo para ser utilizado

2.2.3. Descripción del programa

2.2.3.1. Fichero de entrada

A continuación se muestra un fichero de entrada (`bosN4.inp`) que se puede encontrar en el directorio de ejemplos y corresponde al caso de cuatro bosones rodeando

a la molécula diatómica de Cl₂ con 8 estados FCINO de espín $S = 0$ y 2 términos de acoplamiento L^\pm .

```

1  STATES 8
2  # id S Lambda L^2 E Gamma
3  1a 0.0 0 32.48 -64.49 2e-4 g+
4  1b 0.0 0 28.06 -64.16 2e-4 g+
5  2a 0.0 3 42.36 -63.66 2e-4 u
6  2b 0.0 1 40.00 -63.34 2e-4 u
7  3a 0.0 4 43.65 -62.76 2e-4 g
8  4a 0.0 0 33.33 -64.55 2e-4 u+
9  5a 0.0 3 42.89 -63.73 2e-4 g
10 6a 0.0 2 37.21 -63.11 2e-4 u
11
12 LCOUPLINGS 2
13 # id1 id2 <id1|L+/-|id2>
14 2a 6a -0.02100
15 3a 5a 0.06390
16
17 SPECTRUM
18 EMIN -2.0
19 EMAX 8.0
20 ESTEP 0.001
21
22 DIATOMIC
23 RE 1.9879
24 WE 559.72
25 WEXE 2.675
26 RMASS 17.71285
27
28 POLA 30.91 7.05 1.73 -2.17
29 POLB 16.83 12.52 5.49 -4.50

```

El fichero es sensible a las mayúsculas. Tanto las líneas en blanco como las que comienzan con # son ignoradas. Como se puede observar este fichero contiene 3 secciones:

1. Los estados FCI-NO (líneas 1 a 10)

La primera línea debe ser la palabra reservada STATES, seguida por un número entero que representa el número de estados FCI-NO a considerar. A continuación se deben escribir tantas líneas como estados FCI-NO se hayan seleccionado. Cada una de estas líneas debe contener la siguiente información, por ejemplo

```

5      2a  0.0    3  42.36  -63.66  2e-4  u
10     6a  0.0    2  37.21  -63.11  2e-4  u

```

la primera columna es un identificador único alfanumérico para el estado ($n=2a$), la segunda columna corresponde al valor del espín total de los átomos de helio ($S = 0.0$), la tercera columna dispone los valores de la proyección del momento angular total \mathbf{L} sobre el eje molecular ($\Lambda = 3$ o de tipo Φ). La cuarta columna representa el valor esperado del cuadrado del momento angular

($\langle L^2 \rangle$) en unidades atómicas. La quinta columna, contiene los valores de las energías FCI-NO en cm^{-1} ($E^{\text{FCI-NO}}$), la sexta columna se identifica con el valor de la semianchura en cm^{-1} para vestir todas líneas de absorción asociadas a las transiciones cuyo nivel vibro-rotacional final sea el que se está describiendo. Finalmente, en la última columna puede escribirse una palabra de un máximo de dos letras para incluir información adicional sobre los estados, pero que no tiene ningún efecto en el cálculo. Sin embargo, es particularmente útil para etiquetar los estados con simetrías extras como por ejemplo $g+$ o $u-$, asociadas a los valores propios de los operadores de inversión $\hat{\mathbf{i}}$ y reflexión $\hat{\sigma}_v(xz)$.

2. Los acoplamientos L^\pm (líneas 12 a 15)

La primera línea debe ser la palabra reservada LCOUPLINGS, seguida por un número entero que representa el número de acoplamientos a considerar. De este modo, por cada acoplamiento se debe escribir una línea como la siguiente

```
14          2a    6a    -0.02100
```

La primera y segunda columna se corresponden con los identificadores de los estados relacionados. El operador apropiado L^+ o L^- es automáticamente seleccionado, dependiendo de los valores de Λ para estos estados. Por ejemplo, si $\Lambda_1 > \Lambda_2$, el operador correcto es L^- . La última columna es el valor del acoplamiento en unidades atómicas.

3. Parámetros para dibujar el espectro (líneas 17 a 20)

```
18          EMIN  -2.0
19          EMAX   8.0
20          ESTEP  0.001
```

Se pueden controlar tres parámetros desde el fichero de entrada:

- a) El valor mínimo de la energía EMIN,
- b) su valor máximo EMAX,

c) y el tamaño para el muestreo ESTEP.

Se utilizan unidades de cm^{-1} . El tamaño de paso mínimo debe ser la tercera parte de la semianchura más pequeña considerada, a fin de evitar valores ficticios de la intensidad.

4. Parámetros de la molécula dopante aislada (líneas 22 a 29)

Los cuatro primeros parámetros permiten describir la curva de energía potencial de la molécula diatómica de tipo Morse. **RE** es la distancia de equilibrio R_e en \AA , **WE** se identifica con la frecuencia angular de oscilación ω_e en cm^{-1} , **WEXE** es la constante anarmónica $\omega_e x_e$ en cm^{-1} y **RMASS** es la masa reducida en a.m.u. Los dos parámetros restantes **POLA** y **POLB**, son los coeficientes de una expansión polinómica alrededor de la distancia de equilibrio R_e de los operadores de polarizabilidad isotrópica $\hat{\alpha}$ y anisotrópica $\hat{\beta}$ respectivamente, dados en unidades atómicas.

2.2.3.2. Ejecución del programa

Si el programa es ejecutado sin parámetros, mostrará una pequeña ayuda que describe su modo de uso

```
$ HenX2Spec
Usage:
  $ HenX2_spec iFile T Jmax  [JS] [JL] [LS] | [ALL]
```

El primer parámetro se identifica con el nombre del fichero de entrada, el segundo con la temperatura a la cual se desea calcular el espectro y el tercero el valor máximo de J a considerar en la expansión. Además se ofrecen tres parámetros opcionales que permiten incluir uno a uno los operadores de acoplamiento que se deseen. Por ejemplo, seleccionando **JS LS**, sólo se tendrán en cuenta los acoplamientos asociados a los operadores **JS** y **LS**. Por omisión, todos los acoplamientos son considerados (opción **ALL**). Siguiendo el ejemplo, el programa se ejecuta mediante el siguiente comando,

```
$ HenX2_spec bosN4.inp 0.5 3 ALL > bosN4.out
```

con los cuales se ha seleccionado una temperatura de 0.5 K, un valor máximo para J de 3, considerándose todos los acoplamientos. A continuación se muestra un fragmento del fichero de salida donde aparecen algunos de los estados puros formados para $\nu = 0$

```
1  PURE STATES ( nu = 0 )
2  =====
3
4      Energy      Weight
5      -----
6  J = 0.0
7      1  -57.42254  0.65472  0.20E-03  <1b(0,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+|
8      2  -56.69126  0.07983  0.20E-03  <1a(0,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+|
9      3  -56.54717  0.05274  0.20E-03  <4a(0,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)u+|
10
11 J = 1.0
12      1  -56.94233  0.16441  0.20E-03  <1b(0,1.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+|
13      2  -56.21105  0.02005  0.20E-03  <1a(0,1.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+|
14      3  -56.06695  0.01324  0.20E-03  <4a(0,1.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)u+|
15      4  -53.73564  0.00002  0.20E-03  <2b(0,1.0)^1\Pi-(-1.0,0.0)u|
16      5  -53.73564  0.00002  0.20E-03  <2b(0,1.0)^1\Pi+(1.0,0.0)u|
```

La primera columna es un identificador, la segunda es la energía en cm^{-1} , la tercera se corresponde con el factor de Boltzmann w_i (ver ecuación (2.59)), la cuarta es el valor de semianchura asignado a partir del fichero de entrada y la última es la etiqueta que representa a los estados puros, conforme al siguiente código,

$$\begin{array}{ccccccc}
 <1b(0,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+| \\
 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \\
 n \ \nu \ J \ 2S+1 \ |\Lambda| \ \Omega \ \Sigma
 \end{array} \tag{2.80}$$

El siguiente fragmento, muestra algunas de las transiciones obtenidas entre estados puros,

```
1  Transitions among pure states
2  =====
3
4      Initial State      End State      dE      I      Gamma Type
5      -----
6
7  <1a(0,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+|
8      <1a(1,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+|      -0.047243  0.024247  0.20E-03  Q
9      <1a(1,2.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+|      1.384683  0.006855  0.20E-03  S
```

Las dos primeras columnas representan los estados inicial y final, concretamente para este ejemplo son:

$$\begin{aligned} \left| {}^1\Sigma_{g(0)}^+; 0M \right\rangle_{\nu=0} &\longrightarrow \left| {}^1\Sigma_{g(0)}^+; 0M \right\rangle_{\nu=1} \\ \left| {}^1\Sigma_{g(0)}^+; 0M \right\rangle_{\nu=0} &\longrightarrow \left| {}^1\Sigma_{g(0)}^+; 2M \right\rangle_{\nu=1} \end{aligned} \quad (2.81)$$

La primera transición aparece en resonancia a un valor de la energía de -0.047 cm^{-1} , con una intensidad de 0.024247 (unidades arbitrarias) y una anchura de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Esta transición presenta un cambio de $\Delta J = 0$, por lo que está etiquetada como asociada a la rama Q.

El siguiente es un fragmento del fichero de salida que muestra los términos de acoplamiento obtenidos para $J = 3$

```

1  Couplings
2  =====
3
4  ...
5
6  J = 3.0
7  3 12 <2a(0,3.0)^1\Pi-(-1.0,0.0)u| -B(JL) |6a(0,3.0)^1\Delta-(-2.0,0.0)u> = 0.0159
8      <2a(1,3.0)^1\Pi-(-1.0,0.0)u| -B(JL) |6a(1,3.0)^1\Delta-(-2.0,0.0)u> = 0.0158
9  4 13 <2a(0,3.0)^1\Pi+(1.0,0.0)u| -B(JL) |6a(0,3.0)^1\Delta+(2.0,0.0)u> = 0.0159
10      <2a(1,3.0)^1\Pi+(1.0,0.0)u| -B(JL) |6a(1,3.0)^1\Delta+(2.0,0.0)u> = 0.0158
11  7 10 <3a(0,3.0)^1\Delta-(-2.0,0.0)g| -B(JL) |5a(0,3.0)^1\Pi-(-1.0,0.0)g> = -0.0485
12      <3a(1,3.0)^1\Delta-(-2.0,0.0)g| -B(JL) |5a(1,3.0)^1\Pi-(-1.0,0.0)g> = -0.0482

```

Estos acoplamientos permiten construir la siguiente matriz Hamiltoniana (una por cada valor de J)

```

1  Hv0 Matrix ( J = 3.0 )
2  =====
3
4  1 -53.810 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
5  2 0.000 -54.541 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
6  3 0.000 0.000 -54.929 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.012 0.000
7  4 0.000 0.000 0.000 -54.929 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.012
8  5 0.000 0.000 0.000 0.000 -51.334 0.000 -0.020 0.000 0.000 0.026 0.000
9  6 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 -51.334 -0.020 0.000 0.000 0.000 0.026
10 7 0.000 0.000 0.000 0.000 -0.020 -0.020 -53.665 0.000 0.000 0.000 0.000
11 8 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 -54.872 0.000 0.000 0.000
12 9 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 -54.872 0.000 0.000
13 10 0.000 0.000 0.012 0.000 0.026 0.000 0.000 0.000 0.000 -53.215 0.000
14 11 0.000 0.000 0.000 0.012 0.000 0.026 0.000 0.000 0.000 0.000 -53.215

```

La diagonalización de la matriz anterior, permite obtener los siguientes estados mezclados

```

1  MIXED STATES ( nu = 0 )
2  =====
3
4  Energy  Weight
5  -----  -----

```


6	...				
7					
8	J =	2.0			
9	1	-55.98189	0.01037	1.0000	<1b(0,2.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+
10	2	-55.25061	0.00126	1.0000	<1a(0,2.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+
11	3	-55.10670	0.00084	1.0000	<4a(0,2.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)u+
12	4	-54.65592	0.00023	-0.7071	<6a(0,2.0)^1\Delta-(-2.0,0.0)u
13				0.7071	<6a(0,2.0)^1\Delta+(2.0,0.0)u
14	5	-54.65592	0.00023	0.7071	<6a(0,2.0)^1\Delta-(-2.0,0.0)u
15				0.7071	<6a(0,2.0)^1\Delta+(2.0,0.0)u
16	6	-52.77506	0.00000	-0.7071	<2b(0,2.0)^1\Pi-(-1.0,0.0)u
17				0.7071	<2b(0,2.0)^1\Pi+(1.0,0.0)u
18	7	-52.77487	0.00000	0.7071	<2b(0,2.0)^1\Pi-(-1.0,0.0)u
19				0.7071	<2b(0,2.0)^1\Pi+(1.0,0.0)u

donde el formato es similar al utilizado para el caso de los estados puros. Por ejemplo, el cuarto estado es

$$|\phi_4\rangle^{2M} = -0.7071 |^1\Delta_{u(-2)}; 2M\rangle + 0.7071 |^1\Delta_{u(2)}; 2M\rangle \quad (2.82)$$

Finalmente, las transiciones entre estados mezclados, se muestran en el fichero de salida como sigue,

1	Transitions among mixed states							
2	=====							
3								
4		Initial State	End State	dE	I	Gamma	Type	
5		-----	-----	--	-	-----	-----	
6								
7	1.0000	<1b(0,1.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+						
8		1.0000 <1b(1,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+	-0.040814	0.198854	0.20E-03	Q		
9		1.0000 <1b(1,2.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+	1.391112	0.056221	0.20E-03	S		
10								
11	1.0000	<1b(0,1.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+						
12		1.0000 <1b(1,1.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+	-0.043723	0.055582	0.20E-03	Q		
13		1.0000 <1b(1,3.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+	2.342821	0.008471	0.20E-03	S		
14								
15	1.0000	<1b(0,2.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+						
16		1.0000 <1b(1,0.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+	-1.481467	0.000178	0.20E-03	Q		
17		1.0000 <1b(1,2.0)^1\Sigma+(0.0,0.0)g+	-0.049541	0.003403	0.20E-03	Q		
18								
19	0.7107	<2a(0,3.0)^1\Phi-(-3.0,0.0)u						
20	0.7035	<2a(0,3.0)^1\Phi+(3.0,0.0)u						
21		0.7108 <2a(1,3.0)^1\Phi-(-3.0,0.0)u						
22		0.7034 <2a(1,3.0)^1\Phi+(3.0,0.0)u	-0.052886	0.000170	0.20E-03	Q		

Como puede observarse, el formato es similar al utilizado en transiciones entre estados puros. Por ejemplo, la última transición corresponde a

$$0.7071 |^1\Phi_{u(-3)}; 3M\rangle + 0.7035 |^1\Phi_{u(3)}; 3M\rangle \longrightarrow 0.7108 |^1\Phi_{u(-3)}; 3M\rangle + 0.7034 |^1\Phi_{u(3)}; 3M\rangle \quad (2.83)$$

apareciendo a un valor de la energía de $-0.052886 \text{ cm}^{-1}$, con una intensidad de 0.000170 en unidades arbitrarias y es de tipo Q.

Con la información disponible en el fichero de salida, es posible extraer toda la información necesaria para construir los espectros Raman. Además, el programa ofrece dos herramientas que permiten obtener representaciones gráficas de los niveles energéticos y espectros obtenidos.

■ `HenX2Spec_plotSpectra`

Este programa permite obtener una representación gráfica de los espectros Raman obtenidos y su modo de empleo es el siguiente

```
$ HenX2Spec_plotSpectra
Usage:
$ HenX2Spec_plotSpectra -i iFile.inp [ -p | -m ] [-y y2Max] [ -r Emin:Emax ]
```

El primer parámetro (`-i iFile.inp`) es el nombre del fichero de entrada. Las opciones (`-p` y `-m`), posibilitan seleccionar si el espectro a dibujar corresponde al caso “sin” o “con” efectos de Coriolis respectivamente. La opción (`-y y2Max`), permite controlar la relación en la altura de los máximos de absorción del espectro continuo (líneas de absorción vestidas) y el espectro de líneas (líneas de absorción desnudas). El último parámetro (`-r Emin:Emax`), selecciona el intervalo de energías para visualizar el espectro.

■ `HenX2Spec_plotStates`

Este programa posibilita obtener una representación gráfica de los niveles energéticos para los estados “con” y “sin” efectos de Coriolis. Su modo de uso es el siguiente

```
$ HenX2Spec_plotStates
Usage:
plotStates.sh iFile.inp
```

donde el parámetro (`iFile.inp`) se identifica con el nombre del fichero de entrada.

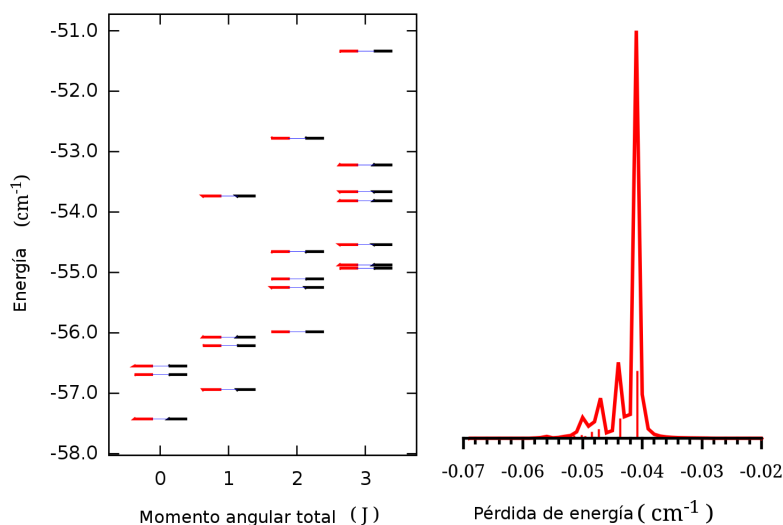


Figura 2.3: Niveles de energía y espectro Raman obtenidos para el fichero de entrada que se ha utilizado como ejemplo

Siguiendo el ejemplo, los niveles energéticos y el espectro Raman vibro-rotacional para este sistema son mostrados en la figura (2.3) y pueden ser obtenidos mediante los siguientes comandos

```
$ HenX2Spec_plotSpectra -i bosN4.inp -p -y 5000 -r -0.07 -0.02
$ HenX2Spec_plotStates bosN4.inp
```

En el diagrama de niveles de energía (figura 2.3, izquierda), los niveles “con” y “sin” efectos de Coriolis se representan mediante líneas negras y rojas, respectivamente. Además las líneas azules muestran su esquema de composición. En el espectro Raman (figura 2.3, derecha), se pueden observar, el espectro de líneas y el espectro continuo, representadas en el intervalo de energías seleccionado.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Superficie de energía potencial

Normalmente se dispone de un conjunto de valores de energía potencial para un conjunto de coordenadas, obtenidas mediante metodologías *ab-initio*, y es necesario lograr una representación funcional realista para llevar a cabo estudios posteriores, como por ejemplo de espectroscopía y dinámica. Diversas metodologías han sido

desarrolladas para construir superficies de energía potencial analíticas (PES). Entre ellas, pueden mencionarse las de índole semi-empírica de London-Eyring-Polani-Sato (LEPS) [103] y las de diátomos en moléculas (DIM) [104]. Estas utilizan información tanto teórica como experimental, para el ajuste a la forma funcional considerada desde una versión simplificada de la teoría del orbital molecular. Un enfoque más general está proporcionado por el esquema de la expansión de muchos cuerpos (MBE) originalmente desarrollado por Murrell y colaboradores [105]. Este ofrece una forma funcional aditiva, que permite describir la energía de interacción total de un sistema complejo mediante la suma de todas las interacciones de muchos cuerpos para cada uno de los fragmentos,

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_i V_i^{(1)}(\mathbf{r}^1) + \sum_{ij} V_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}^2) + \sum_{ijk} V_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}^3) + \dots \quad (2.84)$$

donde \mathbf{r}^i especifica cualquier conjunto de $n(n-1)/2$ distancias entre los distintos fragmentos (usualmente átomos), $V_i^{(1)}$, $V_{ij}^{(2)}$, $V_{ijk}^{(3)}$ son las contribuciones de uno, dos y tres cuerpos a la energía, respectivamente y \mathbf{r}^N denota el conjunto completo de coordenadas $\mathbf{r}^N := \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N(N-1)/2}$. Usualmente es conveniente definir el cero de energía potencial como la energía total del agregado menos la energía de los fragmentos por separado, lo que es equivalente a ignorar el primer sumatorio de la ecuación (2.84)

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_{ij} V_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}^2) + \sum_{ijk} V_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}^3) + \dots \quad (2.85)$$

La forma más usual de utilizar la expresión anterior es truncando la expansión hasta segundo orden. Esta expansión es poco práctica, porque normalmente es necesario incluir los efectos de tres cuerpos mediante la incorporación de los términos anisotrópicos $V_{ijk}^{(3)}$, los cuales suelen ser difíciles de calcular.

El empleo de componentes de interacción átomo-enlace, posibilita mantener la formulación aditiva del potencial intermolecular e incluir de manera natural efectos de mayor orden. Esto resulta ser muy conveniente cuando se tratan sistemas con interacciones débiles [106], teniendo en cuenta que mediante este tipo de des-

cripción la interacción anisotrópica está incluida de manera indirecta. De acuerdo con lo anterior, el potencial de interacción es definido como una combinación de los componentes átomo enlace V_{iI} representados mediante un modelo de potencial anisotrópico, específicamente,

$$V(\mathbf{R}^N) = \sum_I V_I^{(1)}(\mathbf{R}_I) + \sum_{IJ} V_{IJ}^{(2)}(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J) + \sum_{iI} V_{iI}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \quad (2.86)$$

donde las sumas con índices en mayúscula se extienden a los pares de átomos que forman enlaces, mientras que en los sumatorios con índices en minúscula se incluyen a los átomos que permanecen aislados, siendo \mathbf{R}_I el vector que separa a los dos átomos involucrados en el enlace I -ésimo. Desde otro punto de vista esta metodología consiste en representar una molécula poliatómica como un ensamble de moléculas diatómicas y átomos, donde los enlaces considerados juegan el papel de un centro de interacción anisotrópico.

En nuestro caso específico del sistema $\text{He}_N@\text{Cl}_2$, el enlace formado por los dos átomos de Cl, es el candidato perfecto para jugar el papel de centro dispersor, ya que debido a la pequeña masa de los átomos de helio circundantes, la estructura del agregado es muy próxima a una de tipo cilíndrico alrededor del centro dispersor. Por lo tanto, el potencial de interacción lo podemos representar como

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V_{\text{Cl,Cl}}(R) + V_{\text{He,He}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \sum_{i=1}^N V_{\text{He,Cl}_2}(r_i, \theta_i, R). \quad (2.87)$$

Teniendo en cuenta la naturaleza anisotrópica del potencial átomo-enlace $V_{\text{He,Cl}_2}(r, \theta, R)$, se ha asumido que éste puede ser representado mediante una expansión en polinomios de Legendre $P_l(\cos \theta)$

$$V_{\text{He,Cl}_2}(r, \theta, R) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l(r, R) P_{2l}(\cos \theta) \quad (2.88)$$

donde los términos pares son los únicos que contribuyen a la expansión debido a la simetría del sistema en torno a $\theta = 90^\circ$. Como se mostrará más adelante, es posible

$R \setminus \theta$	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	90.0
2.75	-	-	-	-	-	133.78
3.00	-	-	-	-	45.37	-5.28
3.25	-	-	-	169.37	-22.60	-41.27
3.50	248.48	299.34	200.25	32.49	-36.31	-42.87
3.75	16.97	53.97	40.30	-11.57	-33.16	-35.13
4.00	-40.36	-17.99	-10.24	-21.80	-26.20	-26.50
4.25	-44.70	-32.09	-21.86	-20.77	-19.58	-19.34
4.50	-35.98	-29.05	-20.90	-16.83	-14.32	-13.96
5.00	-18.58	-16.47	-12.71	-9.51	-7.62	-7.35
5.50	-9.25	-8.52	-6.89	-5.19	-4.19	-4.02
7.00	-1.70	-1.55	-1.34	-1.10	-0.95	-0.88

Tabla 2.1: Valores de energía de interacción calculados por Cybulski y colaboradores [107] para el estado electrónico fundamental del sistema $\text{He} @ \text{Cl}_2(X)$, manteniendo fija la distancia de enlace Cl_2 ($R = 1.99 \text{ \AA}$).

utilizar la idea del enlace como un centro dispersor para obtener los coeficientes $V_l(r, R)$, y de este modo, una representación analítica completa de la superficie de energía potencial.

En este estudio se ha utilizado la superficie de energía potencial tridimensional *ab-initio* para el sistema triatómico $\text{He} @ \text{Cl}_2(X)$ en el estado electrónico fundamental, calculada por Cybulski y colaboradores [107] (en adelante nos referiremos a ella como superficie *ab-initio*). Esta superficie de energía potencial fue obtenida [107] a nivel Coupled-Cluster utilizando simples, dobles y triples excitaciones de manera perturbativa CCSD(T), con las funciones de base aug-cc-pVTZ+bf(3s3p2d1f1g)³.

Específicamente, estamos interesados en la superficie de energía potencial calculada para la configuración de equilibrio del subsistema Cl_2 ($R = 1.99 \text{ \AA}$), donde los resultados muestran que existen dos mínimos en las coordenadas asociadas al átomo de He (r, θ). El mínimo más profundo corresponde a la configuración lineal, con una energía de interacción de -44.75 cm^{-1} , que decrece gradualmente hasta la configuración de tipo “T” donde aparece el segundo mínimo con una profundidad de -42.95 cm^{-1} , tal como se muestra en la tabla (2.1).

Con la finalidad de obtener una representación analítica de la superficie *ab-initio*,

³El factor bf indica el uso de funciones de base centradas en los enlaces

mediante el empleo de la ecuación (2.88), se ha seguido una estrategia que permite calcular los términos $V_l(r, R)$, fundamentada en la idea del enlace Cl_2 como un centro dispersor. De esta forma, podemos suponer que existe una expresión analítica $V(r; \theta_k, R)$ que nos relaciona la energía potencial en función de la distancia al centro del enlace para una dirección previamente seleccionada ($\theta = \theta_k$), manteniendo R fijo. Por lo tanto, dado un conjunto de n direcciones $\boldsymbol{\theta} = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n\}$, es posible representar la ecuación (2.88) en forma matricial, seleccionando tantos polinomios de Legendre como direcciones θ_k haya disponibles,

$$\begin{pmatrix} V_{\text{HeCl}_2}(r; \theta_1, R) \\ V_{\text{HeCl}_2}(r; \theta_2, R) \\ \vdots \\ V_{\text{HeCl}_2}(r; \theta_N, R) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_0(\cos \theta_1) & P_2(\cos \theta_1) & \cdots & P_{2N}(\cos \theta_1) \\ P_0(\cos \theta_2) & P_2(\cos \theta_2) & \cdots & P_{2N}(\cos \theta_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_0(\cos \theta_n) & P_2(\cos \theta_n) & \cdots & P_{2N}(\cos \theta_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1(r; R) \\ V_2(r; R) \\ \vdots \\ V_N(r; R) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{V}_{\text{HeCl}_2}(r; \boldsymbol{\theta}, R) = \mathbf{P}(\boldsymbol{\theta}) \mathbf{V}(r; R) \quad (2.89)$$

de tal modo que para obtener los términos $V_l(r, R)$, es suficiente invertir la matriz que involucra los polinomios de Legendre, utilizando la siguiente relación explícita,

$$V_l(r; R) = \left\{ \mathbf{P}(\boldsymbol{\theta})^{-1} \mathbf{V}(r, \boldsymbol{\theta}; R) \right\}_l \quad \therefore \quad l = \{1, 2, \dots, n\} \quad (2.90)$$

Realmente, esto es sólo posible si conocemos la expresión analítica de los factores $V_{\text{HeCl}_2}(r; \theta_N, R)$. Para ello, suponemos que el enlace actúa como un centro dispersor y de este modo, presentará una curva de energía potencial con una forma similar a la de dos fragmentos atómicos, por lo cual se ha propuesto combinar dos formas funcionales: la primera está asociada a la región de corto alcance, representada con un potencial de tipo Morse y la segunda, a la región de largo alcance, expresada con un potencial de tipo Lennard-Jones (6-8), como sigue

$$V'_{\text{He,Cl}_2}(r; \theta_k, R) = D_i \left[e^{-2\alpha_i(r-r_{ei})} - 2e^{-\alpha_i(r-r_{ei})} \right] + \left(\frac{c_{8i}}{r} \right)^8 - \left(\frac{c_{6i}}{r} \right)^6 \quad (2.91)$$

$R = 1.99 \text{ \AA}$						
θ_i	D_i	α_i	r_i	c_{6i}	c_{8i}	σ
0	131.3(68)	2.0436(83)	4.20(13)	10.04(36)	7.56(93)	0.093
20	56.5(41)	1.9547(69)	4.45(20)	9.67(41)	6.6(23)	0.057
40	39.9(34)	1.8539(95)	4.48(25)	9.54(34)	7.0(13)	0.020
60	131.0(16)	1.817(30)	3.83(43)	9.58(41)	7.81(74)	0.034
80	182.2(30)	1.881(47)	3.29(60)	9.24(27)	7.24(63)	0.023
90	11.2(33)	1.821(27)	4.19(91)	8.77(21)	2.6(17)	0.079

Tabla 2.2: Parámetros obtenidos del ajuste por mínimos cuadrados de los datos de la tabla (2.1) a la forma funcional (2.91). Los números entre paréntesis se corresponden con el error en las últimas dos cifras, por ejemplo $4.20(13) = 4.20 \pm 0.13$.

Esta ecuación presenta graves problemas de inestabilidad numérica en el momento de ajustar sus parámetros⁴ D, α, r_e, c_6, c_8 , ya que para cierta selección de éstos, la forma funcional de largo alcance comienza a competir con la de corto alcance en una descripción adecuada del mínimo, haciendo que la correlación entre los dos conjuntos de parámetros se acentúe produciendo una función de potencial errónea. Para evitar este problema, usualmente se utiliza una función de amortiguamiento que elimina gradualmente la contribución de largo alcance cuando r disminuye (véase por ejemplo [108]). Sin embargo, debido a la forma particular de esta superficie de potencial, esto no ha sido necesario.

El ajuste ha sido realizado por reducción de mínimos cuadrados en dos pasos. En el primer paso, hemos ajustado los valores *ab-initio* para cada valor de θ_k , siendo $r \geq 4.5 \text{ \AA}$, incluyendo la parte del potencial de tipo LJ únicamente. Esto permite obtener una estimación de los parámetros c_6 y c_8 , que son utilizados como puntos de partida en el segundo paso, que incluye el resto de parámetros dentro del proceso de minimización. La calidad del ajuste ha sido verificada teniendo en cuenta el error estándar de los parámetros determinados⁵, tal como se muestra en la tabla (2.2). El

⁴Se han incluido los términos c_6 y c_8 dentro de sus respectivos exponentes para estabilizar numéricamente al ajuste, ya que de esta forma la magnitud de todos los parámetros involucrados son del mismo orden.

⁵El error estándar de los parámetros sólo es un indicativo cualitativo en problemas no lineales de ajuste por mínimos cuadrados, que se haría corresponder con los verdaderos límites de confianza en el caso de una matriz de correlación unitaria. En nuestro caso, los parámetros más altamente correlacionados son las parejas (D, c_8) y (r_e, c_8) , lo que pone en evidencia la difícil determinación del coeficiente c_8 .

mayor valor de la desviación estándar fue de solo 0.093 cm^{-1} .

En resumen, la forma funcional analítica que se ha utilizado para representar la interacción de un átomo de He con una molécula diatómica de Cl_2 en su estado electrónico fundamental a su distancia de equilibrio ($R = 1.99 \text{ \AA}$), ha sido

$$V_{\text{He,Cl}_2}(r, \theta, R) = \sum_{l=0}^n \left\{ \mathbf{P}(\boldsymbol{\theta})^{-1} \mathbf{V}'_{\text{He,Cl}_2}(r; \boldsymbol{\theta}, R) \right\}_l P_{2l}(\cos \theta). \quad (2.92)$$

En regiones cercanas al mínimo global; el ajuste presenta un error relativo de $\sim 0.1 \%$, conservándose en la región de largo alcance y aumentando hasta $\sim 5 \%$ en la zona repulsiva, tal como se puede apreciar en la tabla (2.4). En esta tabla se puede observar también un diagrama de contorno de la función ajustada.

$R \setminus \theta$	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	90.0
2.75	-	-	-	-	-	4.77
3.00	-	-	-	-	3.41	0.01
3.25	-	-	-	3.56	0.01	-0.06
3.50	6.38	4.94	2.70	0.01	-0.03	0.08
3.75	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.04	0.03
4.00	-0.02	-0.02	-0.01	0.04	0.00	-0.05
4.25	0.05	0.04	0.02	0.01	-0.03	-0.05
4.50	-0.03	-0.02	-0.01	-0.04	-0.01	-0.01
5.00	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	0.01
5.50	0.05	0.04	0.02	0.03	0.03	0.06
7.00	-0.03	-0.02	-0.01	0.00	0.00	0.02

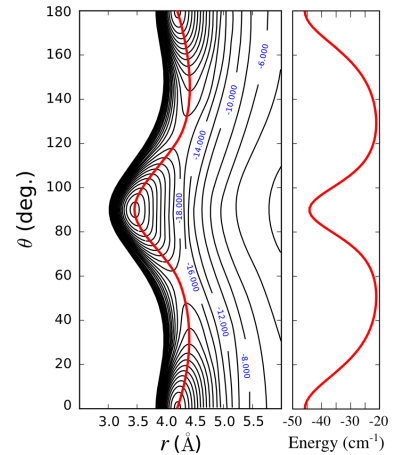


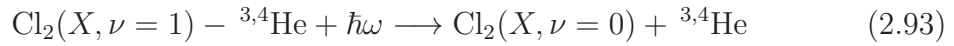
Figura 2.4: Izquierda: Tabla de diferencias entre los valores de energía *ab-initio* y el ajuste realizado. Derecha: Reconstrucción de la superficie de energía potencial, utilizando la función analítica obtenida.

2.3.2. Ensanchamiento de líneas espectrales

Como se mencionó anteriormente, un proceso que conduce al ensanchamiento de las líneas espectrales, es el mecanismo de predisociación vibracional. Este mecanismo da cuenta de que cuando la molécula diatómica es promovida a un estado vibracional excitado por interacción con la radiación electromagnética, el exceso de

energía es transferido a los enlaces con los átomos de helio, que al ser débiles se rompen conduciendo el proceso a la disociación del agregado por completo. El objetivo de esta sección es describir una forma sencilla y muy aproximada de estimar las semianchuras asociadas a las transiciones que pudieran ocurrir entre los diferentes niveles del sistema ${}^{3,4}\text{He}_N\text{Cl}_2(X)$ para tamaños de $N \leq 4$

Beswick y Delgado-Barrio [109] han desarrollado un modelo que permite obtener la semianchura de la línea espectral $\gamma_{\nu_f \leftarrow \nu_i}(\theta)$ para el siguiente proceso



donde puede observarse que la semianchura es función del ángulo θ que forma el vector asociado a la posición del átomo de helio, con el eje inter-nuclear Cl-Cl. Utilizando la superficie de energía potencial publicada en [110], este modelo predice tanto para el ${}^4\text{He}$ como para el ${}^3\text{He}$, máximos de las semianchuras $\gamma_{0 \leftarrow 1}^4$ y $\gamma_{0 \leftarrow 1}^3$, en la configuración lineal, con valores prácticamente nulos en las proximidades de la configuración perpendicular, tal como se puede observar en la figura (2.5)

El ancho efectivo de la línea se calcula mediante un promedio sobre la distribución angular $\mathcal{D}(\theta)$ del estado inicial en la posición de equilibrio para el átomo de helio

$$\Gamma = \int_0^\pi \mathcal{D}(\theta) \gamma_{0 \rightarrow 1}(\theta) d\theta \quad (2.94)$$

Consideremos una transición entre los estados mezclados $\psi_i \longrightarrow \psi_f$ de intensidad $I_{if}(T)$ en el agregado ${}^{3,4}\text{He}_N\text{-Cl}_2$, que aparece para un valor de la energía $\hbar\omega_0$, con el estado ψ_f decayendo al continuo mediante el mecanismo de predisociación vibracional. La semianchura puede ser expresada mediante la siguiente ecuación

$$\Gamma_f = \sum_j c_{fj}^J \int_0^\pi \mathcal{D}_{|\mathcal{S}_j \Omega_j\rangle}(\theta) \gamma_{0 \rightarrow 1}(\theta) d\theta. \quad (2.95)$$

En la referencia [111, III], se presenta una discusión detallada sobre las distribuciones angulares de los estados FCI-NO de este sistema. Estos estados, pueden ser

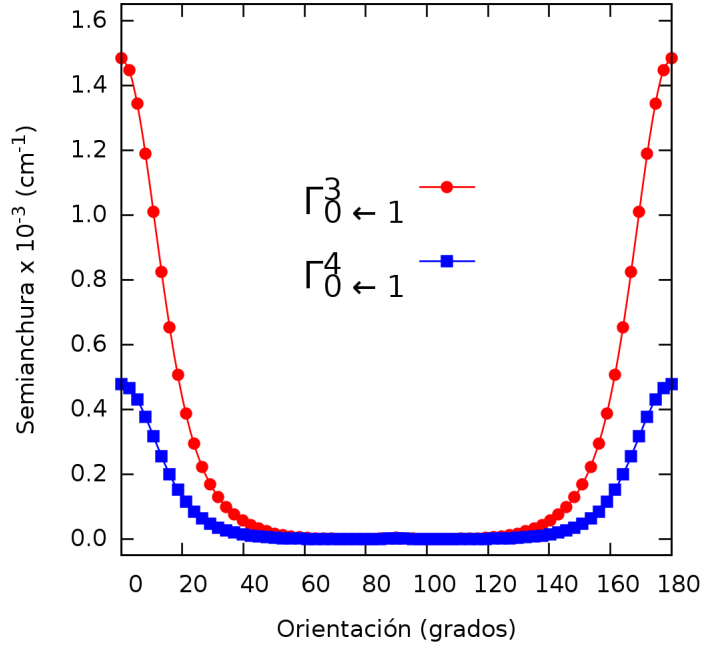


Figura 2.5: Semianchuras obtenidas dentro del modelo de predisociación vibracional del sistema triatómico $\text{Cl}_2 - {}^3,{}^4\text{He}$.

descritos de forma muy aproximada utilizando una única configuración de referencia. Por ejemplo, el estado ${}^5\Sigma_g^-$ para $N = 4$, puede ser aproximado por la configuración $1\sigma_g^1 1\pi_u^2 1\sigma_u^1$, donde los orbitales son etiquetados como de “tipo anillo”, si en su distribución angular presentan un máximo en la configuración perpendicular o como de “tipo lineal”, si llevan asociados un máximo en la configuración lineal. Si despreciamos las diferencias entre las distribuciones angulares dentro de cada grupo, podemos etiquetar a los estados FCI-NO con un número adicional, de acuerdo al número de átomos de helio que posee en su configuración de tipo anillo n_r . Por ejemplo, el estado ${}^5\Sigma_g^-$ al que nos hemos referido sería etiquetado como ${}^5_2\Sigma_g^-$. De este modo, asumiendo las aproximaciones descritas, podemos calcular de forma aproximada la semianchura de predisociación vibracional (PV) del agregado con N átomos de helio,

mediante las siguientes ecuaciones

$$\Gamma_{r/l} = \int_0^\pi \mathcal{D}_{r/l}(\theta) \gamma_{0 \rightarrow 1}(\theta) d\theta \quad \therefore \quad \Gamma_{\text{eff}}^{(f)} = n_r^{(f)} \Gamma_r + (N - n_r^{(f)}) \Gamma_l$$

$$\Gamma_f = \sum_j (c_{fj}^J)^2 \Gamma_{\text{eff}}^{(f)} \quad (2.96)$$

En la figura (2.6) se muestran las distribuciones angulares de una partícula para un estado arbitrario de tipo anillo y uno de tipo lineal. Estos permiten obtener valores numéricos que se utilizarán posteriormente para estimar la semianchura de cada línea de absorción,

$$\Gamma_r = 1.73 \cdot 10^{-6} \quad \therefore \quad \Gamma_l = 2.58 \cdot 10^{-4} \quad (2.97)$$

donde se puede prever que la mayor contribución a la semianchura proviene de los estados con configuraciones lineales.

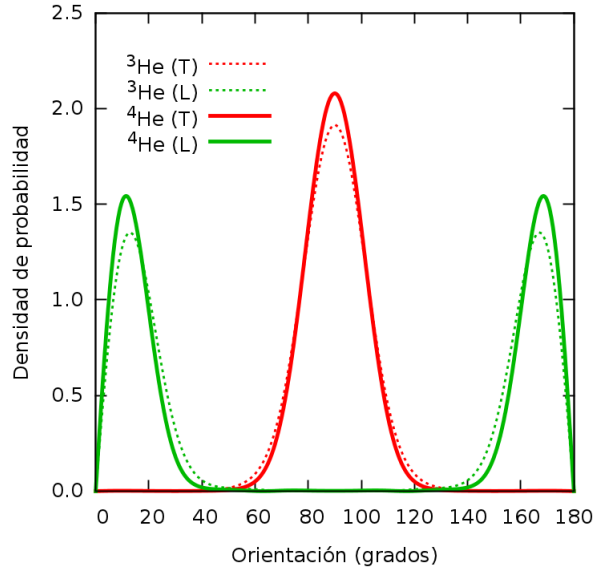


Figura 2.6: Distribuciones angulares de dos estados representativos del complejo ${}^{3,4}\text{He-Cl}_2(X)$.

Finalmente, la expresión final para la señal de dispersión Raman $\sigma(\omega, T)$, se obtiene utilizando funciones Lorentzianas que “visten” a cada línea de absorción,

consiguiendo un perfil continuo

$$\sigma(\omega, T) = \frac{1}{\Gamma_f \pi} \sum_{fi} L(\omega; \omega_{fi}, \Gamma_f) I_{fi}(T) \quad (2.98)$$

$$L(x; x_0, \Gamma) := \frac{\Gamma}{(x - x_0)^2 + \Gamma^2}$$

normalizándose según la expresión

$$\int \sigma(\omega, T) d\omega = \sum_{ij} I_{ij}(T) \quad (2.99)$$

2.3.3. Espectroscopía Raman vibro-rotacional

En esta sección se pretende dar una descripción de las bandas de absorción del espectro Raman vibro-rotacional del sistema $\text{He}_N @ \text{Cl}_2$. Los estados obtenidos con el paquete de programas FCI-NO [16, 17, 92], se han clasificado de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} con los números cuánticos necesarios para especificarlos completamente (n, s, λ) tal como se describe en la sección (2.1.1). Hemos considerado la excitación vibracional $v = 0 \rightarrow 1$ del Cl_2 . Se han seleccionado tres temperaturas para el cálculo de los espectros, según las medidas realizadas en gotas dopadas de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (0.07/0.37 K) por Toennies y colaboradores [112] y por McKellar en pequeños agregados dopados [113] (0.2-0.8 K). También se ha escogido un valor arbitrario superior (1 K) que permita resaltar el efecto térmico sobre estos espectros. Obviamente, esta última temperatura no puede ser demasiado alta, ya que el número de estados excitados FCI-NO calculados es restringido. En cualquier caso, se ha ratificado que el número de estados FCI-NO calculados es suficiente en el intervalo de temperaturas considerado. El valor máximo del número cuántico asociado al momento angular ha sido de 10, para asegurar la convergencia en J . Se han utilizado los parámetros disponibles en la base de datos NIST [100] ($r_e = 1.9879 \text{ \AA}$, $\omega_e = 559.72 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_e \chi_e = 2.675 \text{ cm}^{-1}$) para construir la curva tipo Morse que representa al estado electrónico fundamental $X^1\Sigma_g^+$ de la molécula de Cl_2 .

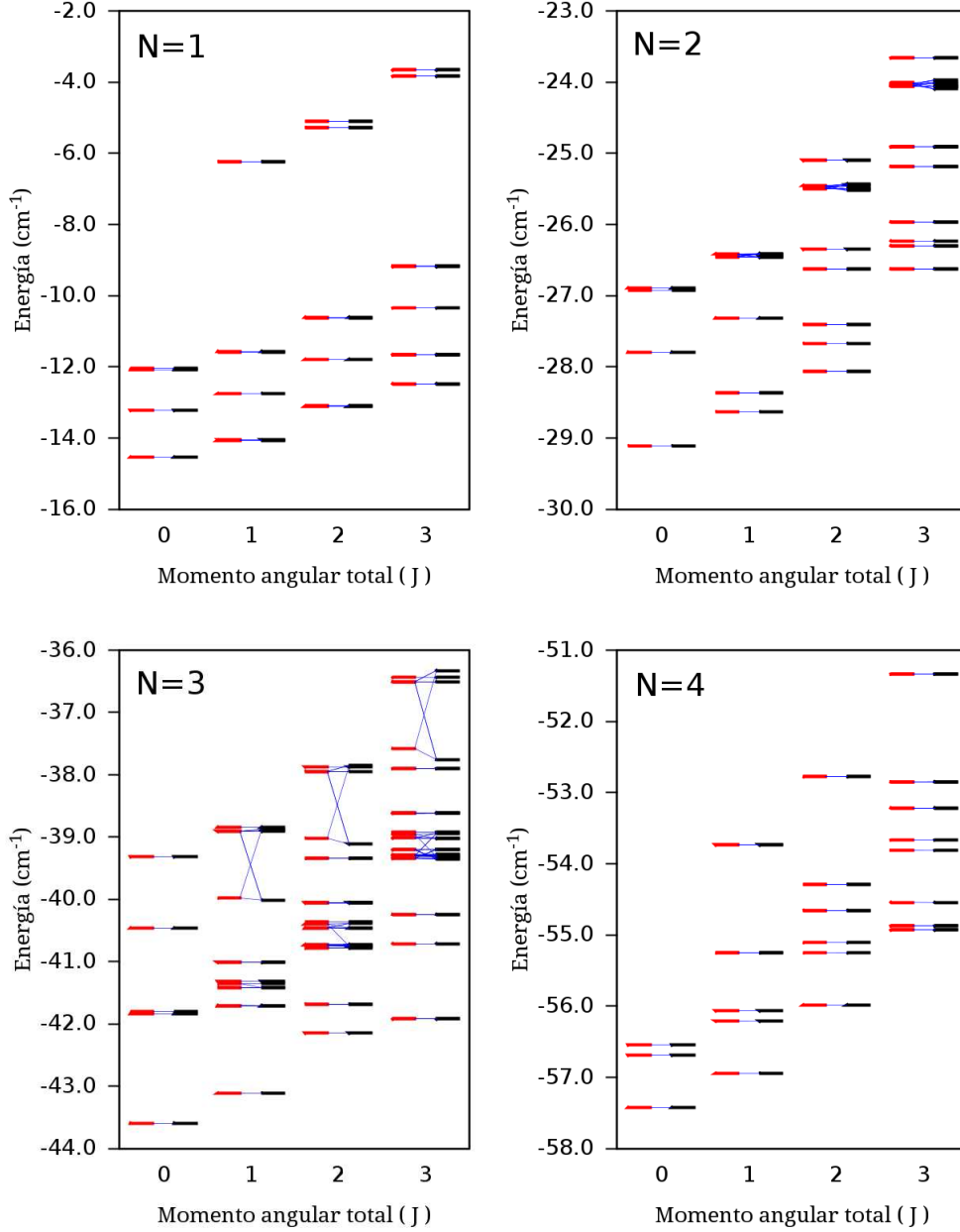


Figura 2.7: Representación gráfica de los niveles de energía vibro-rotacionales calculados de los agregados bosónicos ${}^4\text{He}_N @ \text{Cl}_2$, con $J \leq 3$. Los niveles representados con una línea roja se corresponden con los calculados mediante la “representación diagonal” del momento angular total, mientras que los obtenidos al incluir los acoplamientos de Coriolis se han simbolizado con una línea negra. Las correlaciones entre los niveles calculadas en ambas representaciones se indican mediante la línea azul. Los valores absolutos de los coeficientes de la combinación entre los niveles correlacionados son mayores que $1 \cdot 10^{-4}$.

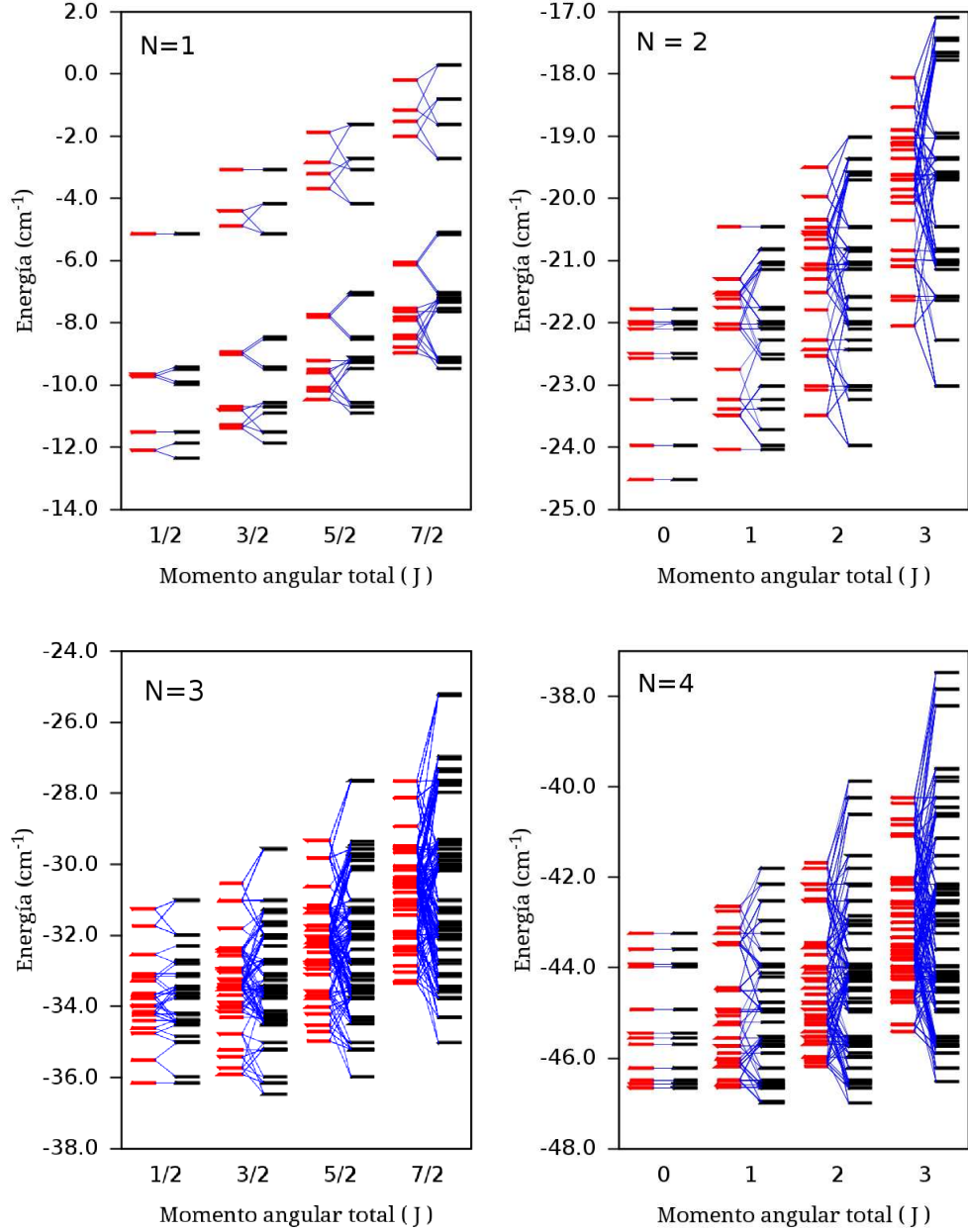


Figura 2.8: Representación gráfica de los niveles de energía vibro-rotacionales calculados de los agregados fermiónicos ${}^3\text{He}_N@\text{Cl}_2$, con $J \leq 3/2$. Los niveles representados con una línea roja se corresponden con los calculados mediante la “representación diagonal” del momento angular total, mientras que los obtenidos al incluir los acoplamientos de Coriolis se han simbolizado con una línea negra. Las correlaciones entre los niveles calculados en ambas representaciones se indican mediante la línea azul. Los valores absolutos de los coeficientes de la combinación entre los niveles correlacionados son mayores que $1 \cdot 10^{-4}$.

En las figuras (2.7) y (2.8) se representan los niveles energéticos correspondientes a la solución diagonal (sin términos de Coriolis) y los niveles calculados al incluir los acoplamientos de Coriolis en agregados bosónicos y fermiónicos, respectivamente. El diagrama de niveles del agregado bosónico, muestra que el efecto de los acoplamientos extradiagonales es insignificante, aunque aumenta conforme lo hace J . En ningún caso, sin embargo el porcentaje de mezcla con $J = 10$ supera el valor de 8 %. A las temperaturas consideradas los valores relevantes de J son de 0, 1, y 2, siendo el porcentaje de mezcla inferior al 2 %. Esto hace que los espectros obtenidos al incluir los acoplamientos de Coriolis sean visualmente indistinguibles de los calculados sin tenerlos en cuenta, como se discutirá a continuación.

En contraposición a lo que ocurre en el escenario bosónico, los agregados fermiónicos muestran un diagrama de niveles con un alto grado de mezcla, alcanzando un porcentaje del 10 % para el valor de $J = 1$. Esto hace que los espectros sean muy diferentes al incluir los acoplamientos de Coriolis. Además, se puede observar un efecto inesperado: el estado fundamental en la “representación diagonal” es sustituido por un estado con valor de J más alto cuando los acoplamientos de Coriolis son incluidos para $N = 3$ y $N = 4$, repercutiendo en los espectros calculados respecto a los obtenidos sin tener en cuenta dichos acoplamientos.

2.3.3.1. Molécula diatómica de $\text{Cl}_2(X)$ aislada

Para establecer un punto de referencia, se han calculado los espectros Raman vibro-rotacionales $\nu = 0 \rightarrow 1$ de la molécula de $\text{Cl}_2(X)$ aislada como el caso particular para el cual $S = \Omega = \Lambda = \Sigma = 0$, correspondiente a los estados con energía $E_n^\nu = B_\nu J(J + 1)$ de una molécula rígida rotante. En la figura (2.9) se pueden observar los espectros calculados a las tres temperaturas consideradas ($T = 0.07, 0.37$ y 1 K). Estos espectros ponen en evidencia que las únicas bandas permitidas son las bandas O, Q y S asociadas a la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 2$. A $T = 1$ K se pueden observar las tres bandas mientras que a las otras dos temperaturas consideradas sólo se visualizan las ramas Q y S. El máximo de la absorción siempre se corresponde

con la transición ($0 \rightarrow 0$), localizada en el origen con pérdida de energía igual a cero. Los espectros de alta resolución reflejan como el aumento de la temperatura hace que la población de los niveles con valores de J superiores aumente, comenzando con un único máximo de absorción a 0.07 K y llegando hasta cuatro máximos de absorción a 1 K.

2.3.3.2. Caso N=1, He₁@Cl₂(X)

En la tabla (2.3) se muestran los valores de la energía $E^{\text{FCI-NO}}$ y de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ de los orbitales del complejo bosónico ($S = 0$) y del complejo fermiónico ($S = 1/2$). El estado de energía más baja es de tipo σ_g y en todos los casos, los valores de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ son mayores en el caso bosónico.

En la figura (2.10), se pueden visualizar los espectros Raman vibro-rotacionales obtenidos para los agregados bosónicos a $T = 0.37$ y 1.0 K. Puede observarse que los efectos de Coriolis son despreciables en este caso. En los espectros de baja resolución, las ramas Q y S son análogas a las de la molécula dopante aislada con el átomo de helio en el estado fundamental de tipo $1\sigma_g$. Además aparecen las bandas P y R, que son prohibidas para la diatómica aislada, implicando los niveles constituidos por el estado $1\pi_u$, debido a la contribución adicional de la componente anisotrópica de la polarizabilidad. Los orbitales $1\sigma_{g(0)}$ y $1\pi_{u(\pm 1)}$ son los de energía más baja, de tal modo que sus señales están favorecidas por los factores de Boltzmann. En el caso de los espectros de alta resolución, la posición de las líneas se corresponde visualmente con las de la molécula aislada, sólo que al incluir la rotación, hay un desplazamiento hacia el azul para todas las bandas, correspondiente a $\Delta\epsilon = \langle L_{\perp}^2 \rangle (B_1 - B_0)$, el valor de ΔB es aproximadamente de 0.00145 cm^{-1} . De este modo, el pico más intenso de la banda Q (asociado al estado $1\sigma_g$), es el menos desplazado a la derecha, ya que es el que se corresponde con un valor más bajo de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$. En general, ya sea para el caso de agregados bosónicos o fermiónicos sin incluir acoplamientos de Coriolis, las líneas espectrales se organizan de derecha a izquierda de acuerdo con su valor de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$.

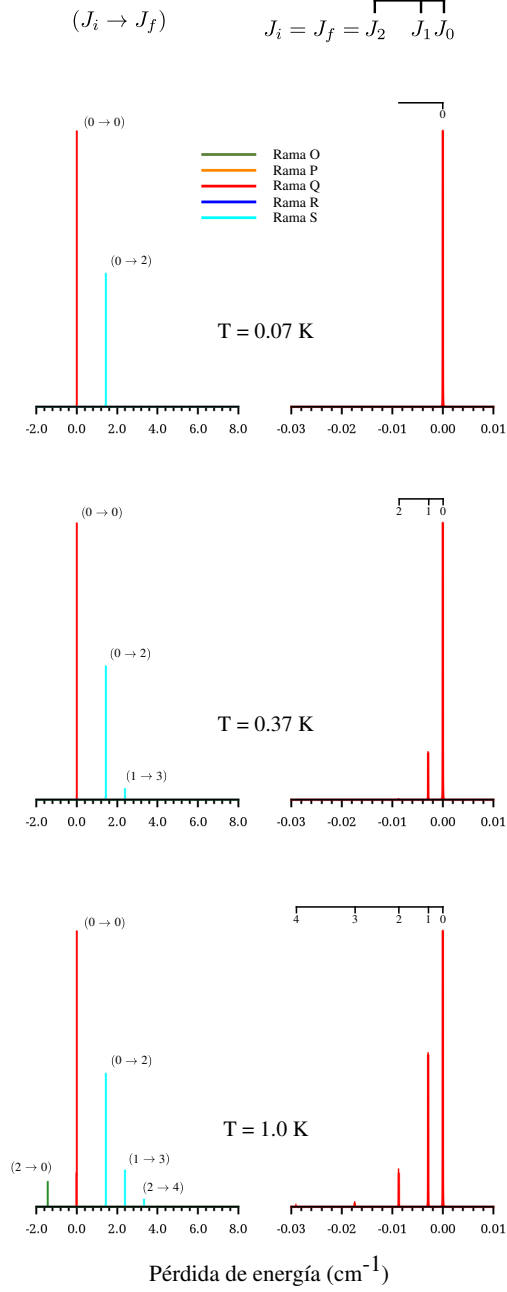


Figura 2.9: Espectros Raman vibro-rotacionales de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución de la molécula de $\text{Cl}_2(X)$ aislada, calculados a tres temperaturas. Las intensidades de las bandas S, R, P y O han sido multiplicadas por los factores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

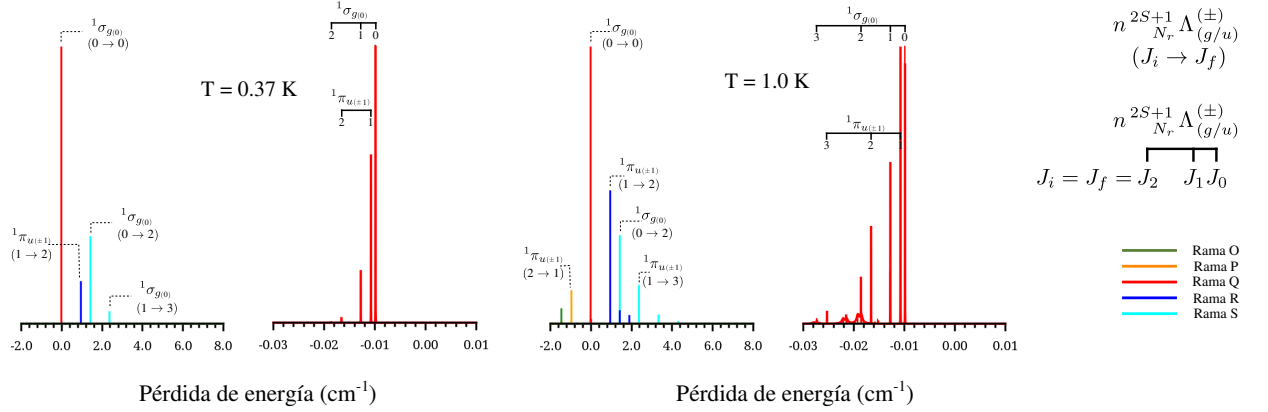


Figura 2.10: Espectros Raman vibro-rotacional de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución para el sistema $^4\text{He@Cl}_2$, calculados a dos temperaturas. Las intensidades de las bandas S, P, R y O han sido multiplicadas por los factores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

En la figura (2.11) se muestran los espectros obtenidos para el agregado fermiónico. En general, los espectros de baja resolución están más congestionados que en el caso bosónico. Además se observa que el máximo de absorción se desplaza hacia el rojo (derecha del espectro) y que el espectro de la molécula aislada se “recupera” sólo a la temperatura más baja considerada (0.07 K). El desplazamiento del máximo hacia la derecha es un reflejo directo del desdoblamiento Ω , ocasionado por la acción del operador \mathbf{JS} y por la regla de selección asociada a la paridad.

El estado de más baja energía es siempre el estado $1\sigma_g$. Cuando se incluyen las correcciones diagonales del operador de rotación aparecen los niveles $\left|1\sigma_{g\frac{1}{2}}; p^\pm\right\rangle$, siendo sin embargo degenerados en energía. No obstante, el acoplamiento \mathbf{JS} rompe esta degeneración con un desdoblamiento Ω de 0.48 cm^{-1} . Teniendo en cuenta que de acuerdo a la regla de selección (2.71) para valores semienteros de J , la paridad de las funciones se debe invertir durante la transición ($p^\pm \rightarrow p^\mp, p^\pm \not\rightarrow p^\pm$), sólo aparece una banda cuya posición coincide con el valor de este desdoblamiento (0.48 cm^{-1} , ver figura 2.12). La línea más intensa cuando se incluyen los acoplamientos de Coriolis se corresponde con la transición

$$\left|1\sigma_{g(\frac{1}{2})}; \frac{1}{2}p^+\right\rangle_{\nu=0} \longrightarrow \left|1\sigma_{g(\frac{1}{2})}; \frac{1}{2}p^-\right\rangle_{\nu=1}. \quad (2.100)$$

Conforme la temperatura aumenta se pueblan estados con valores mayores de J ,

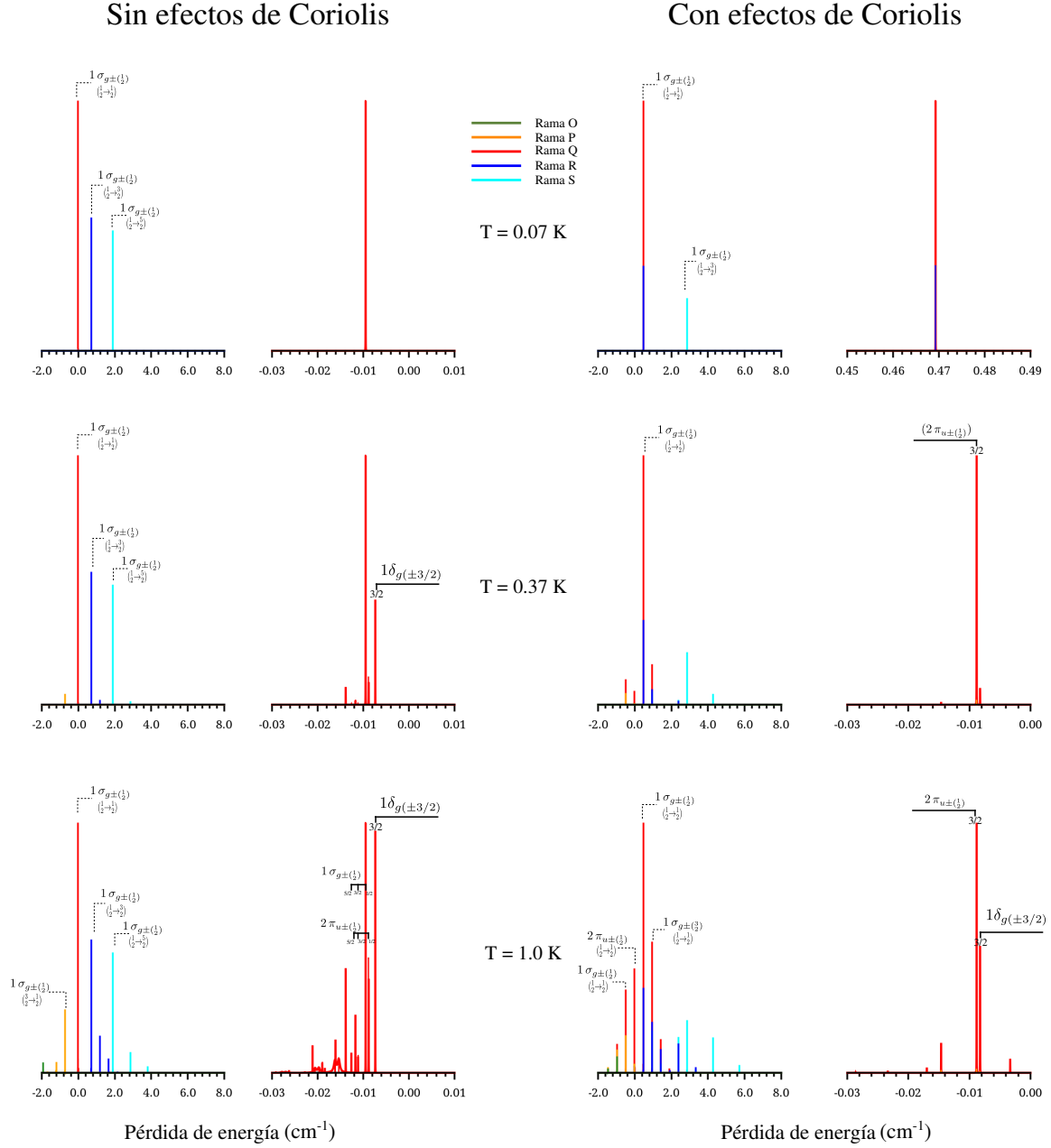


Figura 2.11: Espectros Raman vibro-rotacionales de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución del sistema $^3\text{He}@\text{Cl}_2(X)$, calculados a tres temperaturas. Las intensidades de las bandas S, R, P y O se han multiplicado por los factores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

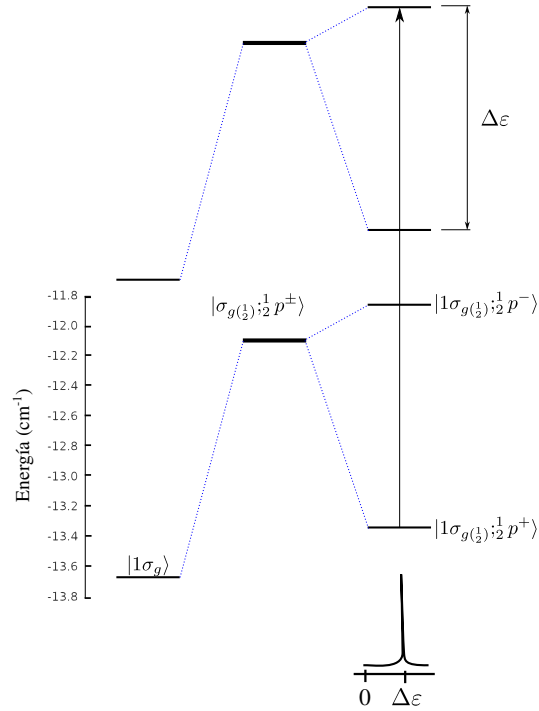


Figura 2.12: Diagrama de niveles para los principales estados involucrados en la descripción del espectro vibro-rotacional Raman para el sistema ${}^3\text{He}_1@\text{Cl}_2(X)$ para bajas temperaturas.

haciéndose el grado de mezcla asimismo mayor, generando más niveles por desdoblamiento Ω que contribuyen a la congestión del espectro.

En el caso de los espectros de alta resolución, si no se incluyen los efectos de Coriolis, el comportamiento es similar al caso del agregado bosónico con la intensidad de las líneas organizadas de acuerdo a su valor de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ y con la línea más intensa asociada al estado fundamental $1\sigma_g$. Sin embargo, el espectro está ciertamente más congestionado debido a la mayor diversidad de valores de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$. Cuando los efectos de Coriolis son considerados, el efecto que predomina es el desdoblamiento Ω .

2.3.3.3. Caso N=2, $\text{He}_2@\text{Cl}_2(X)$

En la tabla (2.4) se muestran los valores de energía y $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ de los estados FCI-NO. Para los bosones sólo existen configuraciones con $S = 0$, mientras que para los fermiones se encuentran dos configuraciones de espín posibles ($S = 0$ y $S = 1$). En la figura (2.13) se pueden observar los espectros del agregado bosónico. Los espectros de baja resolución muestran un comportamiento totalmente equivalente al caso de

$N = 1$; las líneas de las bandas O, Q, S coinciden con las de la molécula de Cl₂ aislada y provienen del estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$. La aparición de las ramas P y R es consecuencia de la contribución de un estado de tipo Π , concretamente del estado $1^1\Pi_u$. A $T = 0.37$ K se recupera el espectro de la molécula de Cl₂ aislada. En los espectros de baja resolución, las bandas se organizan de acuerdo con el valor de $\langle L_\perp^2 \rangle$ del estado que contribuye más a cada una de las mismas. Las intensidades máximas se corresponden con los niveles de más baja energía al incluir los términos diagonales del operador del momento angular, específicamente $X^1\Sigma_g^+ > 1^1\Pi_u > 1^1\Delta_g$. En la tabla (2.5) se muestran los valores de expectación $\langle L^\pm \rangle$ necesarios para el cálculo de los acoplamientos de Coriolis \mathbf{JL} , ya que para agregados bosónicos con $S = 0$, el término \mathbf{JL} es el único que puede acoplar diferentes estados de los átomos de helio, los estados $X^1\Sigma_g^+$ y $1^1\Delta_g$ no se pueden acoplar. Sin embargo, el estado $1^1\Pi_4$, se mezcla con el estado $1^1\Sigma_u^+$, dando lugar a los siguientes niveles rotacionales con $J = 1$

$$\begin{aligned} -28.36505 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_0 &= 0.9999 \left| 1^1\Pi_{u(1)}; 1p^+ \right\rangle + 0.0123 \left| 1^1\Sigma_{u(1)}^+; 1p^+ \right\rangle \\ -28.36475 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_1 &= \left| 1^1\Pi_{u(1)}; 1p^- \right\rangle \end{aligned} \quad (2.101)$$

De este modo, puede estimarse el valor del desdoblamiento Λ de este sistema como la diferencia de energía entre estos niveles (0.00030 cm^{-1}). En la figura (2.13) no se muestra el espectro incluyendo los acoplamientos de Coriolis, ya que es visualmente idéntico.

En la figura (2.14) se representan los espectros calculados para el agregado fermiónico. El espectro de baja resolución está menos congestionado que para el caso $N = 1$. Tanto es así, que el perfil espectral de la molécula diatómica se recupera a $T = 0.37$ K sin acoplamientos de Coriolis y a $T = 0.07$ K cuando éstos son incluidos. En este caso no hay desplazamiento del máximo de absorción de la rama Q. En la tabla (2.5) se muestran los valores de los acoplamientos $\langle L_\perp^2 \rangle$. El máximo de absorción se corresponde con el estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$ y teniendo en cuenta que éste no es afectado por los acoplamientos de Coriolis, no presenta desplazamien-

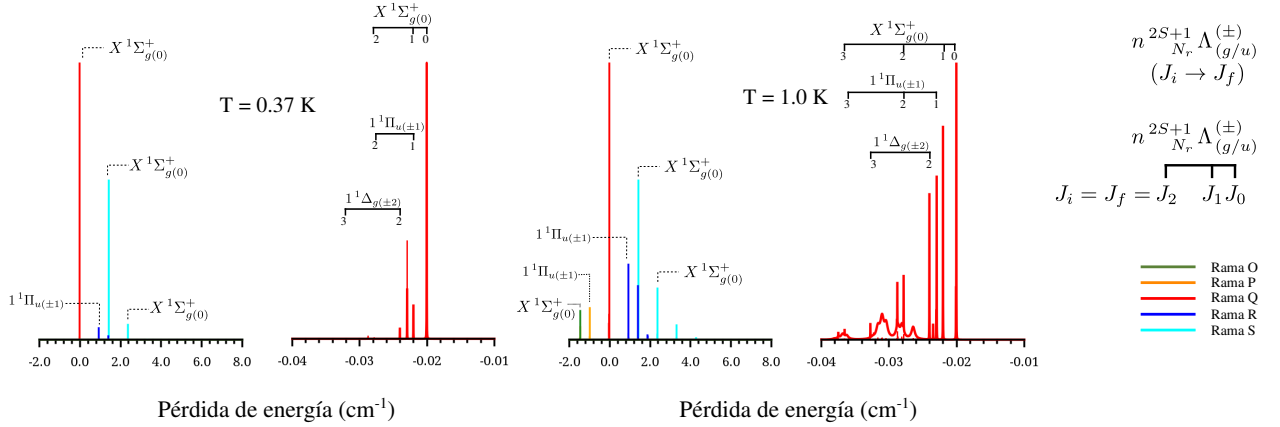


Figura 2.13: Espectros Raman vibro-rotacionales de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución del sistema $^4\text{He}_2@\text{Cl}_2$, calculados a dos temperaturas. Las intensidades de las bandas S, R, P y O se han escalado por los valores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

to hacia el rojo (ver figura 2.15). De acuerdo a la regla de selección (2.70) para valores enteros de J , la paridad de las funciones se debe conservar durante la transición $p^\pm \rightarrow p^\pm$, $p^\pm \not\rightarrow p^\mp$, y por lo tanto la línea más intensa se corresponde con la transición

$$|X^1\Sigma_{g(0)}; 0p^+\rangle_{\nu=0} \longrightarrow |X^1\Sigma_{g(0)}; 0p^+\rangle_{\nu=1} \quad (2.102)$$

Para $J = 0$ el segundo estado $1^3\Pi_u$ se acopla con el estado $1^3\Sigma_u^+$ a través del operador **LS** dando lugar a los siguientes niveles vibro-rotacionales

$$\begin{aligned} -23.97352 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_0 &= 0.9998 |1^3\Pi_{u(0)}; 0p^+\rangle + 0.0356 |1^3\Sigma_{u(0)}^+; 0p^+\rangle \\ -23.97115 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_1 &= |1^3\Pi_{u(0)}; 0p^-\rangle \end{aligned} \quad (2.103)$$

permitiendo estimar un desdoblamiento Λ de 0.00237 cm^{-1} . Este valor es 10 veces mayor que en el caso bosónico, pero aún demasiado pequeño para ser visible en el espectro.

En los espectros de alta resolución, con Coriolis, el máximo de absorción a $T \leq 0.37 \text{ K}$ se asigna al estado $X^1\Sigma_g^+$. Sin embargo, al aumentar la temperatura hasta 1 K , éste es identificado con el estado $1^3\Pi_u$ como consecuencia de los factores de Boltzmann, concretamente, a 0.37 K su relación es de $w(1^3\Pi_u)/w(X^1\Sigma_g^+) = 0.12$ y a 1 K es de 0.46 , lo cual es consecuencia de su grado de degeneración y además a

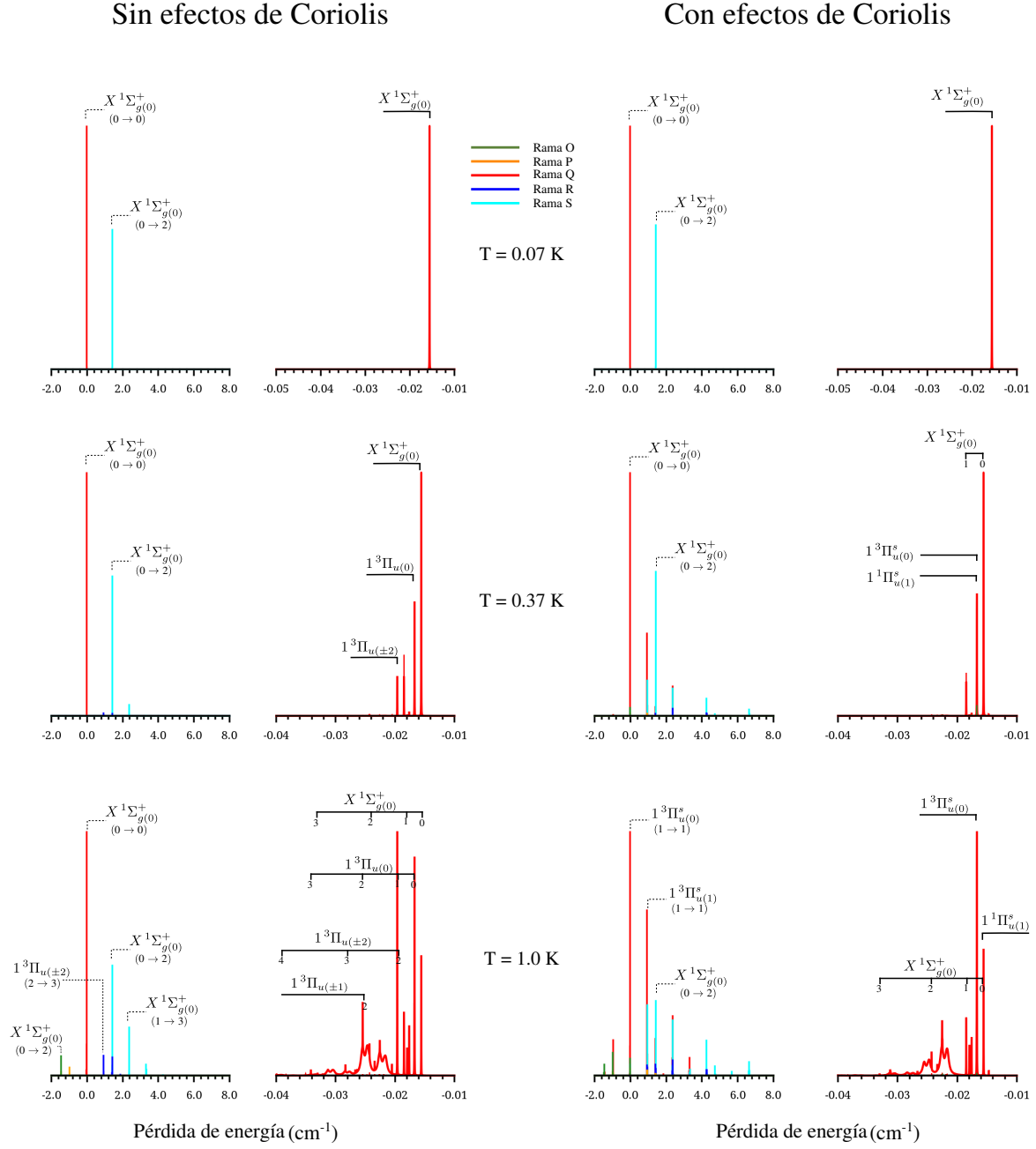


Figura 2.14: Espectros Raman vibro-rotacionales de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución del agregado $^3\text{He}_2 @ \text{Cl}_2$, calculados a dos temperaturas. Las intensidades de las bandas S, R, P y O se han escalado por los valores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

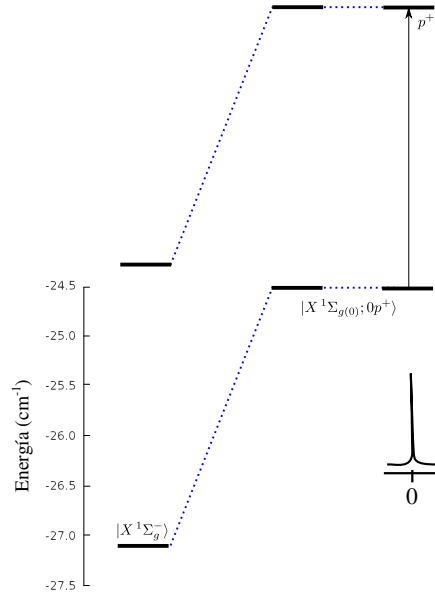


Figura 2.15: Diagrama de niveles para los principales estados involucrados en la descripción del espectro vibro-rotacional Raman para el sistema ${}^3\text{He}_2@\text{Cl}_2(X)$ para bajas temperaturas.

que las líneas asociadas a estados Π siempre son más intensas por la contribución adicional resultante de la componente anisotrópica del tensor de polarizabilidad.

2.3.3.4. Caso N=3, $\text{He}_3@\text{Cl}_2(X)$

En la tabla (2.6) se muestran los valores de energía y $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ de los estados FCI-NO, mientras que los valores de los acoplamientos con los que se han construido los espectros de la figura (2.17)/(2.18) para el caso bosónico/fermiónico se presentan en la tabla (2.7).

Los espectros de baja resolución del agregado bosónico siguen el mismo patrón que en los dos casos anteriores, con la excepción de unos pequeños picos en las bandas O y R ocasionados por la contribución de los estados $2^1\Pi_u$, $1^1\Phi_u$ y $2^1\Delta_g$, mayoritariamente. Los posibles niveles vibro-rotacionales con $J = 0$ están constituidos por los estados FCI-NO de simetría Σ ($X^1\Sigma_g^+$, $1^1\Sigma_u^+$, $2^1\Sigma_g^+$, $2^1\Sigma_u^+$ y $3^1\Sigma_g^+$) y no contienen términos de acoplamiento asociados. Para $J = 1$, sin embargo, aparece el primer nivel vibro-rotacional en que los estados FCI-NO $2^1\Pi_u$ y $1^1\Sigma_u^+$ se mezclan.

Explícitamente,

$$\begin{aligned} -41.70599 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_0 &= 0.9980 |2^1\Pi_{u(1)}; 1p^+\rangle + 0.0641 |1^1\Sigma_{u(0)}^+; 1p^+\rangle \\ -41.70454 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_1 &= |2^1\Pi_{u(1)}; 1p^-\rangle \end{aligned} \quad (2.104)$$

donde se puede apreciar, que debido al pequeño valor de su desdoblamiento Λ (0.00145 cm^{-1}), el efecto de Coriolis no es evidente en el espectro.

Los espectros de baja resolución del agregado fermiónico con $N = 3$, muestran una congestión de líneas mucho mayor que para los tamaños $N = 1$ y 2 . El espectro de la molécula diatómica se recupera a $T=0.07 \text{ K}$, sólo si se ignoran los acoplamientos de Coriolis, aunque con un desplazamiento al rojo de aproximadamente 0.3 cm^{-1} . Este desplazamiento es debido a que el nivel fundamental corresponde a un estado de tipo Π , concretamente el estado $1^2\Pi_u$. Cuando se tienen en cuenta los acoplamientos de Coriolis, el máximo se desplaza a aproximadamente 2.8 cm^{-1} a $T = 0.07$ y 0.37 K . Este desplazamiento es consecuencia directa de que el nivel vibro-rotacional más bajo aparece para el segundo posible valor de J ($J = \frac{3}{2}$), siendo de simetría Σ . Es de resaltar que para $J=\frac{1}{2}$ el nivel vibro-rotacional de menor energía es de tipo Π . Esto también ha sido observado en estructura electrónica de sistemas moleculares como el hidruro de platino (PtH) [114].

Los espectros a $T = 0.37$ y 1 K pueden ser racionalizados con un modelo reducido a dos estados FCI-NO ($X^4\Sigma_g^-$ y $1^1\Pi_u$), mostrado esquemáticamente en la figura (2.16). Para $J=\frac{3}{2}$ en la representación diagonal, un nivel constituido por un estado de tipo $1^1\Pi_u$ es el fundamental (marcado en rojo en la figura 2.18), mientras que el estado $X^4\Sigma_g^-$ da lugar a dos parejas de niveles degenerados

$$\begin{aligned} -35.74010 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_0^\pm &= \left| X^4\Sigma_{g(\frac{3}{2})}; \frac{3}{2}p^\pm \right\rangle \\ -34.77966 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_1^\pm &= \left| X^4\Sigma_{g(\frac{1}{2})}; \frac{3}{2}p^\pm \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.105)$$

Esta degeneración desaparece al incluir los acoplamientos **JS** formando cuatro niveles. Los acoplamientos **JL** y **LS** son mucho menores y así pueden ser en prin-

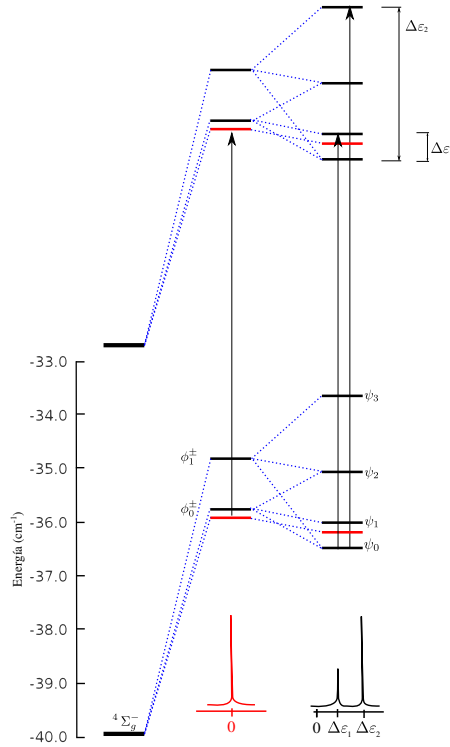


Figura 2.16: Diagrama de niveles para los principales estados involucrados en la descripción del espectro vibro-rotacional Raman para el sistema ${}^3\text{He}_3@\text{Cl}_2(X)$ para bajas temperaturas.

cipio ignorados. La energía y función de onda asociada a los cuatro niveles puede expresarse como

$$\begin{aligned}
 -36.46043 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_0 &= 0.500 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{3}{2})}; \frac{3}{2}p^+ \right\rangle + 0.500 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{1}{2})}; \frac{3}{2}p^+ \right\rangle \\
 -35.98323 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_1 &= 0.671 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{3}{2})}; \frac{3}{2}p^- \right\rangle + 0.224 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{1}{2})}; \frac{3}{2}p^- \right\rangle \\
 -35.02881 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_2 &= -0.500 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{3}{2})}; \frac{3}{2}p^+ \right\rangle + 0.500 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{1}{2})}; \frac{3}{2}p^+ \right\rangle \\
 -34.52191 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_3 &= -0.224 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{3}{2})}; \frac{3}{2}p^- \right\rangle + 0.671 \left| X^4\Sigma_{g(\frac{1}{2})}; \frac{3}{2}p^- \right\rangle
 \end{aligned} \tag{2.106}$$

donde el nivel vibro-rotacional ψ_0 pasa a ser el de menor energía. De esta manera, de acuerdo con la regla de selección (2.71) para valores semienteros de J , únicamente las transiciones entre estados de paridad opuesta son permitidas ($p^\pm \rightarrow p^\mp, p^\pm \not\rightarrow p^\pm$). Por consiguiente, partiendo desde el nivel vibro-rotacional ψ_0 , sólo son posibles las transiciones a los estados ψ_1 y ψ_3 , siendo a ésta última la más intensa (ver figura 2.16), presentando dos máximos de absorción al valor de energía de sus correspondientes desdoblamientos Ω , de $\Delta E_1 = 2.83 \text{ cm}^{-1}$ y de $\Delta E_2 = 0.49 \text{ cm}^{-1}$.

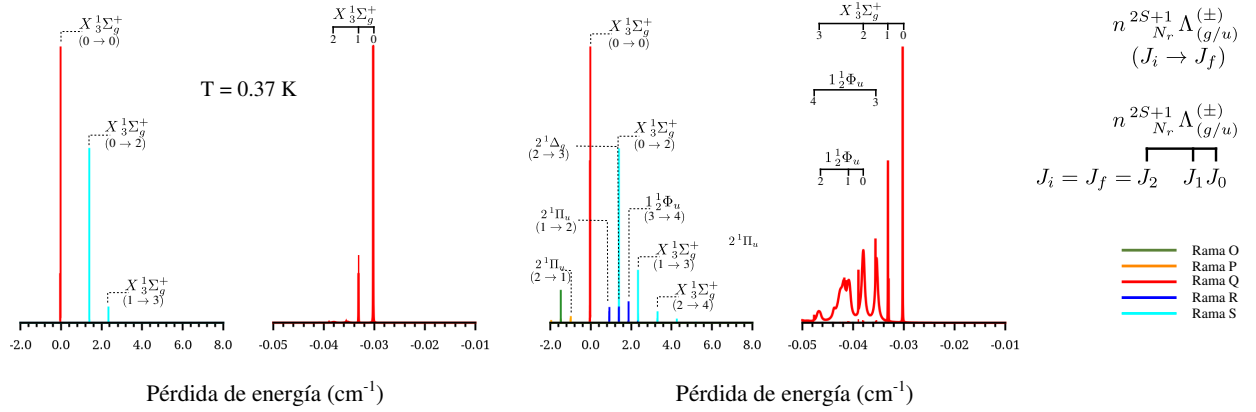


Figura 2.17: Espectro Raman vibro-rotacional de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución del agregado $^4\text{He}_3 @ \text{Cl}_2$, calculados a dos temperaturas. Las intensidades de las bandas S, R, P y O se han multiplicado por los factores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

2.3.3.5. Caso $N=4$, $\text{He}_4 @ \text{Cl}_2(\text{X})$

En la tabla (2.8) se presentan los valores de energía y $\langle L_\perp^2 \rangle$ de los estados FCI-NO, mientras que en la tabla (2.9) se muestran los valores de expectación $\langle L^\pm \rangle$ [88, IV].

Para los bosones sólo existe una configuración de espín $S = 0$, mientras que para los fermiones hay tres, correspondientes a $S = 0, 1, 2$. En el caso bosónico, con $J = 0$, sólo es posible que los niveles vibro-rotacionales estén contruidos por estados de tipo Σ , concretamente por los estados $2^1\Sigma_g^+$, $X^1\Sigma_g^+$ y $1^1\Sigma_u^+$. Estos estados no se pueden acoplar a través del operador \mathbf{JL} . Los primeros niveles vibro-rotacionales que nos permiten obtener una estimación del desdoblamiento Λ aparecen a $J = 1$ y pueden expresarse como,

$$\begin{aligned}
 -55.25062 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_0 &= |1^1\Pi_{g(1)}; 1p^-\rangle \\
 -55.25020 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_1 &= 0.9998 |1^1\Pi_{g(1)}; 1p^+\rangle \\
 &\quad + 0.0150 |X^1\Sigma_{g(0)}^+; 1p^+\rangle \\
 &\quad - 0.0110 |2^1\Sigma_{g(0)}^+; 1p^+\rangle
 \end{aligned} \tag{2.107}$$

A partir de estas expresiones puede deducirse un valor de 0.00042 cm^{-1} para el desdoblamiento Λ . Como se ha comentado, estos niveles vibro-rotacionales que aparecen

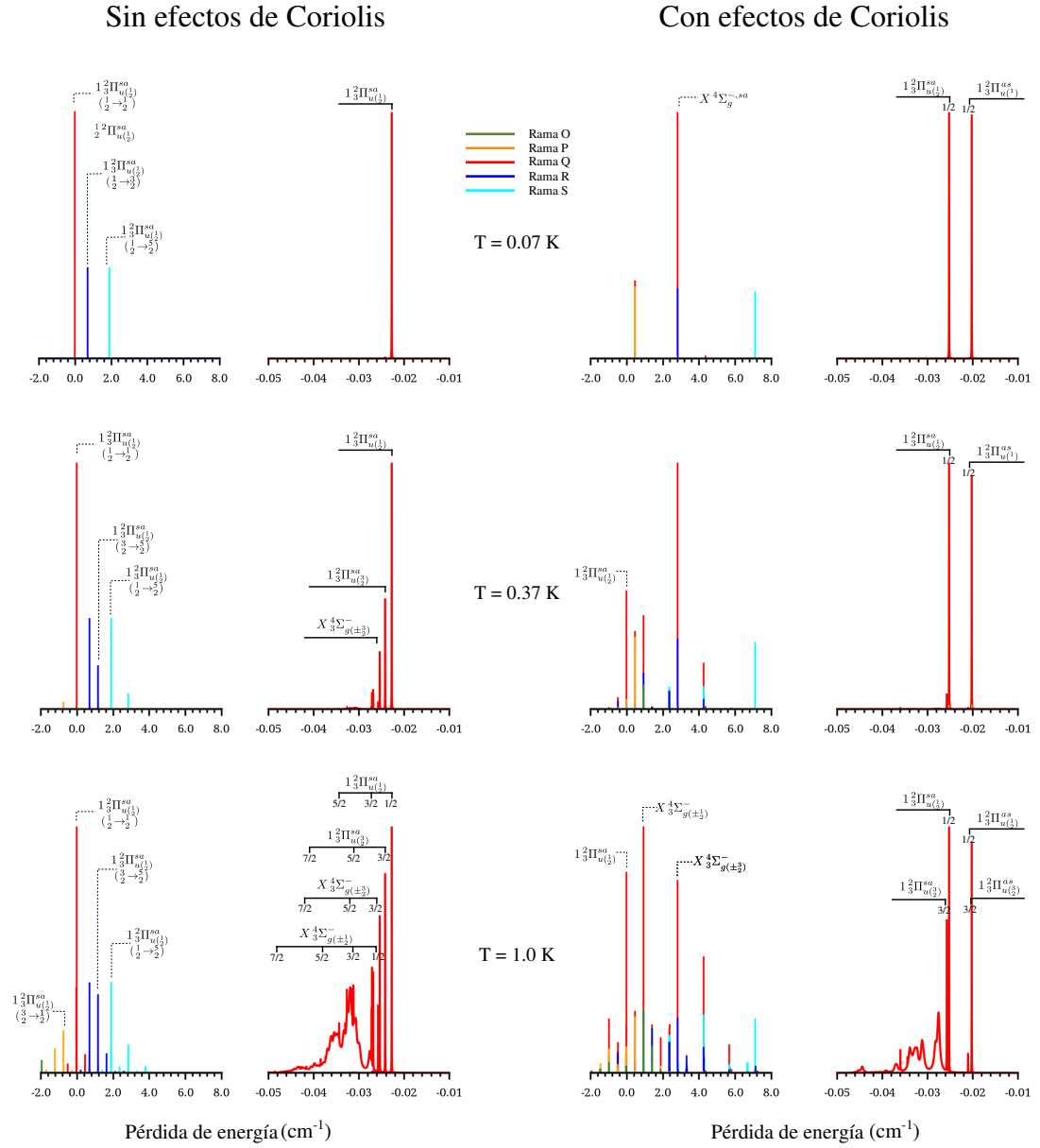


Figura 2.18: Espectro Raman vibro-rotacional de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución del agregado $^3\text{He}_3@\text{Cl}_2$, calculado a dos temperaturas. Las intensidades de las bandas S, R, P y O se han multiplicado por los factores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

para $J = 1$ tienen contribuciones de estados FCI-NO de tipo II con energías muy altas (mayores a -63 cm^{-1} ($\sim 2 \text{ K}$) por encima del estado fundamental) y como consecuencia, las ramas P y R son mucho menos intensas que en los casos anteriores ($N < 4$), recuperándose el espectro de la molécula dopante, a una temperatura más alta (ver figura 2.20). Nuevamente los efectos de Coriolis son imperceptibles. En los

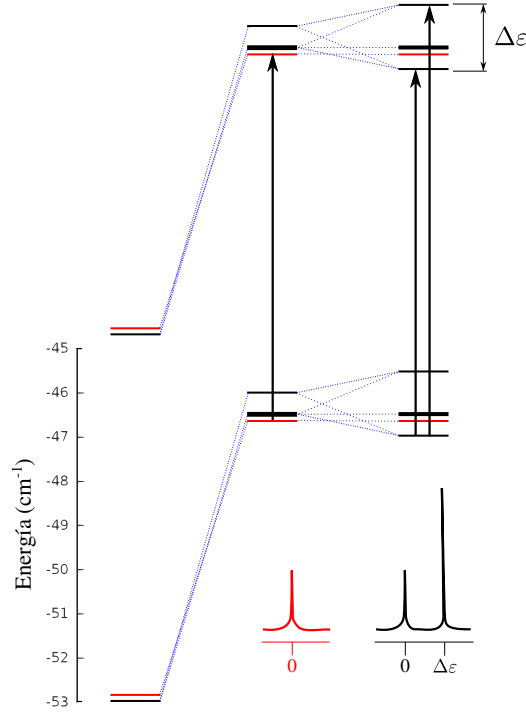


Figura 2.19: Diagrama de niveles de los principales niveles vibro-rotacionales involucrados en la descripción del espectro vibro-rotacional Raman del agregado $^3\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$ a bajas temperaturas.

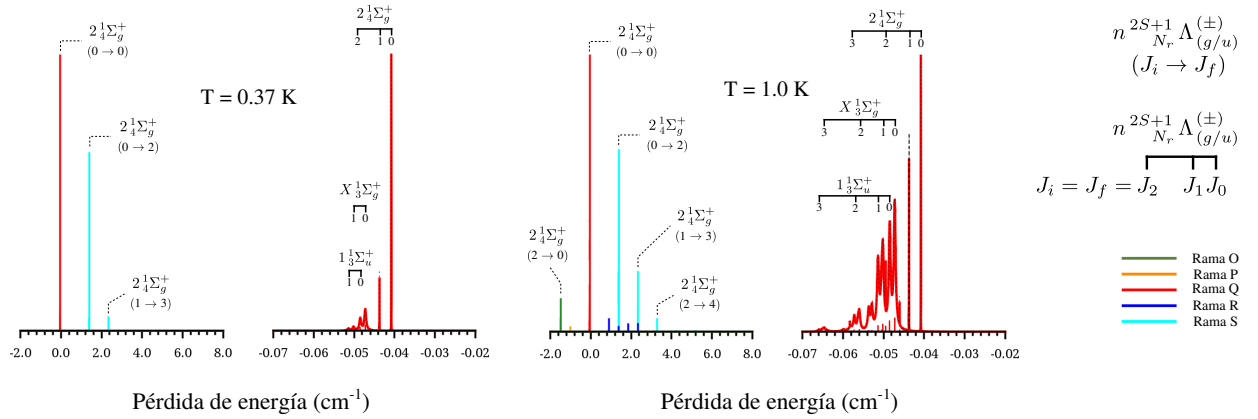


Figura 2.20: Espectros Raman vibro-rotacionales de baja (izquierda) y alta (derecha) resolución del sistema $^4\text{He}_4@\text{Cl}_2$, calculados a dos temperaturas. Las intensidades de las bandas S, R, P y O se han multiplicado por los factores de 2.0, 3.0, 8.0 y 15.0, respectivamente.

espectros de baja resolución, se puede observar que el estado $2^1\Sigma_g^+$ se corresponde con el pico más intenso y localizado hacia la derecha del espectro. Aunque el estado $X^1\Sigma_g^+$ sea el fundamental a nivel FCI-NO, la energía del nivel vibro-rotacional incluye el término de $\langle L^2 \rangle_\perp$, haciendo que el nivel asociado al estado $2^1\Sigma_g^+$ sea el más estable.

En la figura (2.21) se muestran los espectros obtenidos para el agregado fermiónico. Ciertamente están más congestionados que en el caso bosónico. En los espectros de baja resolución se puede apreciar que al no incluir los acoplamientos de Coriolis, todos los máximos de absorción son asignados al estado $1^3\Pi_g$. Sin embargo al incluir estos acoplamientos, los máximos corresponden al estado $X^3\Sigma_g^-$ a baja temperatura. Esto es consecuencia de que el estado FCI-NO asociado al nivel vibro-rotacional de energía más baja es intercambiado, pasando del estado $1^3\Pi_g$ con $J = 0$ al estado $X^3\Sigma_g^-$ con $J = 1$, cuando los acoplamientos son incluidos. Sin embargo, conforme sube la temperatura el estado $1^3\Pi_g$ gana peso a través de los factores de Boltzmann, contribuyendo significativamente al espectro. El hecho de que el estado $X^3\Sigma_g^-$ sea el estado fundamental, es consecuencia de su desdoblamiento Ω que también genera el desplazamiento del máximo de absorción hacia la derecha por la puesta en escena de las reglas de selección. Teniendo en cuenta que el estado fundamental se corresponde con $J = 1$, la acción del operador **JS** da lugar a los siguientes tres niveles vibro-rotacionales contruidos a partir del estado FCI-NO $X^3\Sigma_g^-$ (ignorando los acoplamientos **JL** y **LS**).

$$\begin{aligned}
 -46.9821 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left| X^3\Sigma_{g(1)}^-; 1p^- \right\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}} \left| X^3\Sigma_{g(0)}^-; 1p^- \right\rangle \\
 -46.5019 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_1 &= \left| X^3\Sigma_{g(1)}^-; 1p^+ \right\rangle \\
 -46.5414 \text{ cm}^{-1} \quad \psi_2 &= \frac{2}{\sqrt{6}} \left| X^3\Sigma_{g(1)}^-; 1p^- \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \left| X^3\Sigma_{g(0)}^-; 1p^- \right\rangle
 \end{aligned} \tag{2.108}$$

Teniendo en cuenta la regla de selección (2.70), para valores enteros de J se puede saber de antemano que sólo son permitidas las transiciones $(p^\pm \rightarrow p^\pm, p^\pm \not\rightarrow p^\mp)$. Para una transición desde el nivel vibro-rotacional ϕ_0 hay dos; la primera ($\psi_0 \rightarrow \psi_0$) ubicada en las proximidades del cero de pérdida de energía y la segunda ($\psi_0 \rightarrow \psi_2$) localizada a un valor de energía correspondiente a su desdoblamiento $\Delta\varepsilon = 1.4 \text{ cm}^{-1}$, siendo esta última la más intensa (ver figura 2.19).

2.4. Conclusiones

Se ha desarrollado un programa computacional que permite calcular y representar niveles de energía y espectros Raman vibro-rotacionales $\nu = 0 \rightarrow 1$, de agregados de helio dopados con moléculas diatómicas homonucleares, a partir de las energías y propiedades asociadas a los estados cuánticos del helio y a sus acoplamientos, obtenidas con el método FCI-NO [16, 17]. El esquema metodológico implementado para calcular espectros es similar al que había sido desarrollado por Villarreal y colaboradores [95]. El algoritmo permite incluir el efecto de la temperatura y calcular los niveles vibro-rotacionales incluyendo además los acoplamientos de Coriolis, inducidos por la rotación de la molécula dopante, utilizando la base (a) de Hund. Se han mostrado unos ejemplos de aplicación correspondiente a los agregados fermiónicos y bosónicos $^3,^4\text{He}_N@\text{Cl}_2(X)$ ($N \geq 4$), utilizando la información que había sido obtenida previamente con el método FCI-NO [16, 17, 92–94].

En términos generales, las intensidades de los “picos” de absorción se organizan de derecha a izquierda de acuerdo con su valor de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ para el caso de agregados bosónicos y, en el caso de agregados fermiónicos, cuando los efectos de Coriolis no son considerados. El espectro de la molécula diatómica aislada se recupera a temperaturas más altas ($T = 0.37$ K) para complejos de ^4He que para los de ^3He ($T = 0.07$ K), siendo estos últimos más congestionados. Los términos de acoplamiento $\langle L^{\pm} \rangle$ son mayores para los estados FCI-NO del ^3He que para los del ^4He . Sin embargo, su contribución a los espectros en ambos casos, a través de los operadores **JL** y **LS**, es despreciable. Esto es así porque se ha considerado una molécula dopante pesada. El acoplamiento **JS** y las reglas de selección basadas en la paridad son responsables del mayor efecto que contribuye a modificar los perfiles espectrales de los agregados fermiónicos. A temperaturas muy bajas, el comportamiento puede ser racionalizado con un modelo sencillo que incluye sólo unos pocos estados FCI-NO.

2.5. Apéndice. Tablas de niveles FCI-NO y valores esperados de los acoplamientos $\langle L^\pm \rangle$

S	A_g	B_{3u}/B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}/B_{3g}	A_u
0	${}^4\text{He}@\text{Cl}_2(X)$					
	-16.16	-16.08	-14.86	$-\frac{15.21}{13.20}$	$-\frac{9.65}{13.22}$	$-\frac{7.59}{10.37}$
	6.78	7.40	6.80	$1\sigma_u$	$1\pi_g$	$1\delta_u$
	$1\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\delta_g$			
1/2	${}^3\text{He}@\text{Cl}_2(X)$					
	-13.67	-12.98	-12.06	$-\frac{12.27}{9.57}$	$-\frac{7.38}{8.39}$	$-\frac{5.19}{8.82}$
	5.52	5.06	5.67	$1\sigma_u$	$1\pi_g$	$1\delta_u$
	$1\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\delta_g$			
	$-\frac{12.33}{10.14}$	$-\frac{9.76}{5.28}$	$-\frac{7.35}{6.85}$			
	$2\sigma_g$	$1\phi_u$	$1\gamma_g$			

Tabla 2.3: Energías en cm^{-1} y valores de $\langle L_\perp^2 \rangle$ en a.u. asociados a los estados del sistema ${}^4\text{He}@\text{Cl}_2$ (orbitales), habiendo sido clasificados de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} .

S	A_g	B_{3u}/B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}/B_{3g}	A_u
0	${}^4\text{He}_2@\text{Cl}_2(X)$					
	-32.42 13.78	$X \frac{1}{2}\Sigma_g^+$	-32.00 14.14	$1 \frac{1}{2}\Pi_u$	-32.03 14.52	$1 \frac{1}{2}\Delta_g$
			-31.48 19.92	$2 \frac{1}{2}\Pi_u$		-30.33 19.78
	-31.56 19.30	$2 \frac{1}{2}\Sigma_g^+$	-30.66 14.17	$1 \frac{1}{2}\Phi_u$	-30.26 19.29	$1 \frac{1}{2}\Phi_g$
	-31.11 13.82	$3 \frac{1}{2}\Sigma_g^+$				
1	-30.50 14.14	$2 \frac{1}{2}\Delta_g$				
	${}^3\text{He}_2@\text{Cl}_2(X)$					
	-27.09 10.71	$X \frac{1}{2}\Sigma_g^+$	-26.15 10.51	$1 \frac{1}{2}\Pi_u$	-25.98 10.35	$1 \frac{1}{2}\Delta_g$
1	-26.24 15.59	$2 \frac{1}{2}\Sigma_g^+$				
	-26.24 15.55	$1 \frac{3}{2}\Sigma_g^+$	-26.73 10.49	$1 \frac{3}{2}\Pi_u$	-26.14 10.11	$1 \frac{3}{2}\Sigma_g^-$
			-25.55 13.83	$2 \frac{3}{2}\Pi_u$		

Tabla 2.4: Energías FCI-NO en cm^{-1} y valores de $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ en a.u. de los estados del sistema ${}^4\text{He}_2@\text{Cl}_2$, habiendo sido clasificados de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} .

S	$\langle A_g, B_{1g} L^\pm B_{2g}/B_{3g} \rangle$		$\langle B_{3u}/B_{2u} L^\pm B_{1u}, A_u \rangle$		
0	${}^4\text{He}_2 @ \text{Cl}_2(X)$				
	$\langle X \frac{1}{2} \Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	0.021	$\langle 1 \frac{1}{2} \Pi_u L^+ 1 \frac{1}{2} \Sigma_u^+ \rangle$	0.050	
	$\langle 2 \frac{1}{2} \Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	-0.054	$\langle 2 \frac{1}{2} \Pi_u L^+ 1 \frac{1}{2} \Sigma_u^+ \rangle$	-0.016	
	$\langle 3 \frac{1}{2} \Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	-0.010	$\langle 1 \frac{1}{2} \Pi_u L^- 1 \frac{1}{2} \Delta_u \rangle$	-0.024	
	$\langle 2 \frac{1}{2} \Delta_g L^+ 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	0.045	$\langle 2 \frac{1}{2} \Pi_u L^- 1 \frac{1}{2} \Delta_u \rangle$	-0.035	
	$\langle 1 \frac{1}{2} \Delta_g L^+ 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	0.054	$\langle 1 \frac{1}{2} \Phi_u L^+ 1 \frac{1}{2} \Delta_u \rangle$	-0.038	
	$\langle 1 \frac{1}{2} \Phi_g L^+ 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	0.016			
0	${}^3\text{He}_2 @ \text{Cl}_2(X)$				
	$\langle X \frac{1}{2} \Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	-0.04191	$\langle 1 \frac{1}{2} \Pi_u L^+ 1 \frac{1}{2} \Sigma_u^+ \rangle$	-0.12975	
	$\langle 2 \frac{1}{2} \Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	0.0011	$\langle 1 \frac{1}{2} \Pi_u L^- 1 \frac{1}{2} \Delta_u \rangle$	-0.055296	
	$\langle 1 \frac{1}{2} \Delta_g L^+ 1 \frac{1}{2} \Pi_g \rangle$	0.1216988			
	1	$\langle 1 \frac{3}{2} \Sigma_g^+ L^- 1 \frac{3}{2} \Pi_g \rangle$	0.01502	$\langle 1 \frac{3}{2} \Pi_u L^+ 1 \frac{3}{2} \Sigma_u^+ \rangle$	-0.13884
		$\langle 1 \frac{3}{2} \Sigma_g^- L^- 1 \frac{3}{2} \Pi_g \rangle$	-0.148693	$\langle 1 \frac{3}{2} \Pi_u L^- 1 \frac{3}{2} \Delta_u \rangle$	-0.009688
				$\langle 2 \frac{3}{2} \Pi_u L^+ 1 \frac{3}{2} \Sigma_u^+ \rangle$	-0.02897
		$\langle 2 \frac{3}{2} \Pi_u L^- 1 \frac{3}{2} \Delta_u \rangle$	-0.006327		

Tabla 2.5: Acoplamientos $\langle L^\pm \rangle$ en a.u. de los estados del agregado ${}^{3,4}\text{He}_2 @ \text{Cl}_2$, clasificados de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} .

S	A_g		B_{3u}/B_{2u}		B_{1g}		B_{1u}		B_{2g}/B_{3g}		A_u	
0	$^4\text{He}_3@\text{Cl}_2(X)$											
	-48.58 20.78	$X\ 1_3\Sigma_g^+$	-47.76 21.32	$1_2^1\Phi_u$	-47.69 26.76	$1_2^1\Delta_g$	-48.13 26.22	$1_2^1\Sigma_u^+$	-47.72 26.94	$1_2^1\Pi_g$	-47.75 27.26	$1_2^1\Delta_u$
	-48.06 26.07	$2_2^1\Sigma_g^+$	-47.68 25.09	$1_2^1\Pi_u$	-47.13 20.69	$2_3^1\Delta_g$	-47.75 27.27	$1_2^1\Delta_u$	-46.39 26.93	$1_1^1\Phi_g$	-46.99 26.87	$2_2^1\Delta_u$
	-47.69 26.77	$1_2^1\Delta_g$	-47.58 23.47	$2_3^1\Pi_u$	-46.15 26.36	$3_2^1\Delta_g$	-46.84 26.58	$2_2^1\Sigma_u^+$				
	-46.98 31.91	$3_1^1\Sigma_g^+$	-46.92 32.62	$3_1^1\Pi_u$								
			-46.32 26.47	$2_1^1\Phi_u$								
1/2	$^3\text{He}_3@\text{Cl}_2(X)$											
	-39.90 21.03	$1_2^2\Sigma_g^+$	-39.90 14.63	$1_3^2\Pi_u$	-39.46 15.70	$1_3^2\Delta_g$	-39.83 20.10	$1_2^2\Sigma_u^+$	-39.46 20.85	$1_2^2\Pi_g$	-38.88 19.48	$1_2^2\Sigma_u^-$
	-39.46 15.70	$1_3^2\Delta_g$	-39.53 20.39	$2_2^2\Pi_u$	-38.96 19.66	$1_2^2\Sigma_g^-$	-38.73 24.79	$2_1^2\Sigma_u^+$	-38.89 20.87	$2_2^2\Pi_g$		
	-38.61 21.03	$2_2^4\Delta_g$	-39.53 20.41	$1_2^4\Pi_u$	-39.93 14.45	$X\ 4_3\Sigma_g^-$	-38.54 20.46	$1_2^4\Delta_u$	-39.47 19.78	$1_2^4\Pi_g$	-38.88 19.35	$1_2^4\Sigma_u^-$
			-38.86 15.96	$1_2^4\Phi_u$	-38.94 20.05	$2_2^4\Sigma_g^-$			-38.03 24.21	$2_1^4\Pi_g$		

Tabla 2.6: Energías FCI-NO en cm^{-1} y valores de $\langle L_1^2 \rangle$ en a.u. de los estados del sistema ${}^4\text{He}_3@\text{Cl}_2$, habiendo sido clasificados de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} .

S	$\langle A_g, B_{1g} L^\pm B_{2g}/B_{3g} \rangle$		$\langle B_{3u}/B_{2u} L^\pm B_{1u}, A_u \rangle$	
0	${}^4\text{He}_3\text{@Cl}_2(X)$			
	$\langle X \frac{1}{3}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	0.032	$\langle 1 \frac{1}{2}\Phi_u L^+ 1 \frac{1}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	0.057
	$\langle 2 \frac{1}{2}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	0.008460	$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{1}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	0.019
	$\langle 1 \frac{1}{2}\Delta_g L^+ 1 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	-0.010028	$\langle 2 \frac{1}{3}\Pi_u L^+ 1 \frac{1}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	-0.047
	$\langle 3 \frac{1}{1}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	0.046650	$\langle 3 \frac{1}{1}\Pi_u L^+ 1 \frac{1}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	-0.017
	$\langle 1 \frac{1}{2}\Delta_g L^- 1 \frac{1}{1}\Phi_g \rangle$	0.04613	$\langle 1 \frac{1}{1}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.005
	$\langle 1 \frac{1}{2}\Delta_g L^+ 1 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	0.010028	$\langle 2 \frac{1}{3}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	0.012
	$\langle 2 \frac{1}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	-0.041770	$\langle 3 \frac{1}{1}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	0.048
	$\langle 3 \frac{1}{2}\Delta_g L^+ 1 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	0.018874	$\langle 2 \frac{1}{1}\Phi_u L^- 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	0.0406
	$\langle 2 \frac{1}{3}\Delta_g L^- 1 \frac{1}{1}\Phi_g \rangle$	0.014570	$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^+ 2 \frac{1}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	-0.0431
	$\langle 3 \frac{1}{1}\Delta_g L^- 1 \frac{1}{1}\Phi_g \rangle$	-0.001168	$\langle 2 \frac{1}{3}\Pi_u L^+ 2 \frac{1}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	0.0078
			$\langle 3 \frac{1}{1}\Pi_u L^+ 2 \frac{1}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	0.4057
			$\langle 1 \frac{1}{2}\Phi_u L^+ 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.057
			$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.0055
			$\langle 2 \frac{1}{3}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	0.0118
			$\langle 3 \frac{1}{1}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	0.0476
			$\langle 2 \frac{1}{1}\Phi_u L^+ 1 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.0332
			$\langle 1 \frac{1}{2}\Phi_u L^+ 2 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.007465
			$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^- 2 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	0.036831
			$\langle 2 \frac{1}{3}\Pi_u L^- 2 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.013220
			$\langle 3 \frac{1}{1}\Pi_u L^- 2 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.013190
			$\langle 2 \frac{1}{1}\Phi_u L^+ 2 \frac{1}{2}\Delta_u \rangle$	-0.004726
1	${}^3\text{He}_3\text{@Cl}_2(X)$			
	$\langle 1 \frac{1}{2}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{2}{2}\Pi_g \rangle$	0.007519	$\langle 1 \frac{2}{3}\Pi_u L^+ 1 \frac{2}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	0.122749
	$\langle 1 \frac{1}{2}\Sigma_g^+ L^- 2 \frac{2}{2}\Pi_g \rangle$	0.01639	$\langle 1 \frac{2}{3}\Pi_u L^+ 2 \frac{2}{1}\Sigma_u^+ \rangle$	0.01146
	$\langle 1 \frac{2}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{2}{2}\Pi_g \rangle$	-0.09314	$\langle 1 \frac{2}{3}\Pi_u L^+ 1 \frac{2}{2}\Sigma_u^- \rangle$	0.06194
	$\langle 1 \frac{2}{3}\Delta_g L^+ 2 \frac{2}{2}\Pi_g \rangle$	0.05690	$\langle 2 \frac{2}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{2}{2}\Sigma_u^+ \rangle$	-0.01572
	$\langle 1 \frac{2}{2}\Sigma_g^- L^- 1 \frac{2}{2}\Pi_g \rangle$	-0.03647	$\langle 2 \frac{2}{2}\Pi_u L^+ 2 \frac{2}{1}\Sigma_u^+ \rangle$	0.06310
	$\langle 1 \frac{2}{2}\Sigma_g^- L^- 2 \frac{2}{2}\Pi_g \rangle$	0.02183	$\langle 2 \frac{2}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{2}{2}\Sigma_u^- \rangle$	-0.09157
	$\langle 2 \frac{4}{2}\Delta_g L^+ 1 \frac{4}{2}\Pi_g \rangle$	-0.01529	$\langle 1 \frac{4}{2}\Pi_u L^- 1 \frac{4}{2}\Delta_u \rangle$	-0.00691
	$\langle 2 \frac{4}{2}\Delta_g L^+ 2 \frac{4}{1}\Pi_g \rangle$	-0.003489	$\langle 1 \frac{4}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{4}{2}\Sigma_u^- \rangle$	-0.01239
	$\langle X \frac{4}{3}\Sigma_g^- L^- 1 \frac{4}{2}\Pi_g \rangle$	0.14036	$\langle 1 \frac{4}{2}\Phi_u L^+ 1 \frac{4}{2}\Delta_u \rangle$	0.09093
	$\langle X \frac{4}{3}\Sigma_g^- L^- 2 \frac{4}{1}\Pi_g \rangle$	-0.004057		
	$\langle 2 \frac{4}{2}\Sigma_g^- L^- 1 \frac{4}{2}\Pi_g \rangle$	-0.027096		
	$\langle 2 \frac{4}{2}\Sigma_g^- L^+ 2 \frac{4}{1}\Pi_g \rangle$	0.13923		

Tabla 2.7: Valores de expectación $\langle L^\pm \rangle$ en a.u. de los estados del sistema ${}^{3,4}\text{He}_3 @ \text{Cl}_2$, habiendo sido clasificados de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} .

S	A_g	B_{3u}/B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}/B_{3g}	A_u
${}^4\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$						
0	$\frac{-64.49}{32.48} \mathbf{X} \frac{1}{3}\Sigma_g^+$	$\frac{-63.66}{33.36} \frac{1}{3}\Phi_u$	$\frac{-62.76}{27.65} \frac{1}{4}\Gamma_g$	$\frac{-64.55}{33.33} \frac{1}{3}\Sigma_u^+$	$\frac{-63.73}{33.89} \frac{1}{3}\Phi_g$	$\frac{-63.11}{33.21} \frac{1}{3}\Delta_u$
	$\frac{-64.16}{28.06} \frac{2}{4}\Sigma_g^+$	$\frac{-63.34}{39.00} \frac{1}{2}\Pi_u$		$\frac{-63.11}{33.21} \frac{1}{3}\Delta_u$	$\frac{-63.58}{33.69} \frac{1}{3}\Pi_g$	
${}^3\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$						
0	$\frac{-52.60}{29.77} \frac{1}{2}\Sigma_g^+$	$\frac{-52.93}{25.44} \frac{1}{3}\Pi_u$	$\frac{-52.51}{25.23} \frac{1}{3}\Delta_g$	$\frac{-52.43}{24.92} \frac{1}{3}\Delta_u$	$\frac{-52.86}{24.87} \frac{1}{3}\Pi_g$	$\frac{-52.43}{24.92} \frac{1}{3}\Delta_u$
	$\frac{-52.51}{25.23} \frac{1}{3}\Delta_g$			$\frac{-51.67}{24.93} \frac{1}{3}\Sigma_u^+$	$\frac{-52.24}{29.44} \frac{2}{2}\Pi_g$	
1	$\frac{-52.50}{25.54} \frac{1}{3}\Delta_g$	$\frac{-52.93}{25.47} \frac{1}{3}\Pi_u$	$\frac{-52.98}{24.98} \mathbf{X} \frac{3}{3}\Sigma_g^-$	$\frac{-52.43}{25.89} \frac{1}{3}\Delta_u$	$\frac{-52.86}{24.82} \frac{1}{3}\Pi_g$	$\frac{-52.89}{24.69} \frac{1}{3}\Sigma_u^-$
	$\frac{-51.00}{25.03} \frac{2}{3}\Delta_g$	$\frac{-52.23}{29.41} \frac{2}{2}\Pi_u$	$\frac{-52.50}{25.54} \frac{1}{3}\Delta_g$		$\frac{-52.23}{29.43} \frac{2}{2}\Pi_g$	$\frac{-52.43}{25.89} \frac{1}{3}\Delta_u$
2	$\frac{-51.60}{20.44} \frac{1}{4}\Delta_g$	$\frac{-51.89}{25.81} \frac{1}{3}\Phi_u$	$\frac{-51.60}{20.44} \frac{1}{4}\Delta_g$	$\frac{-51.32}{30.16} \frac{1}{2}\Delta_u$	$\frac{-52.23}{29.41} \frac{1}{2}\Pi_g$	$\frac{-52.89}{24.57} \frac{1}{3}\Sigma_u^-$
						$\frac{-51.63}{28.96} \frac{2}{2}\Sigma_u^-$

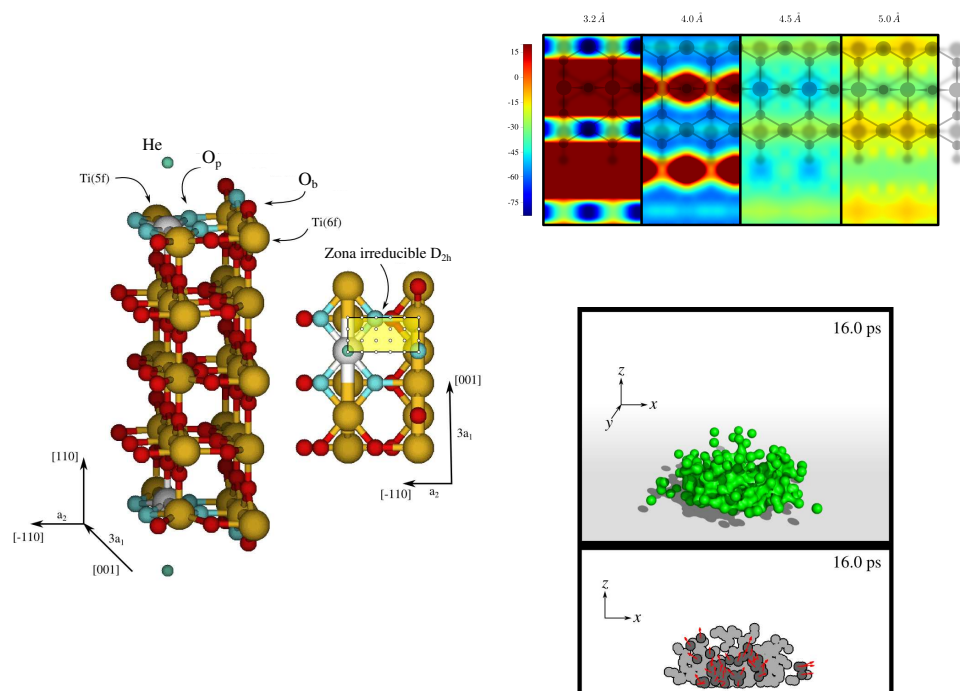
Tabla 2.8: Energías FCI-NO en cm^{-1} y valores de expectación $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ en a.u. para los estados del sistema ${}^4\text{He}_4@\text{Cl}_2$, habiendo sido clasificados de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} .

S	$\langle A_g, B_{1g} L^\pm B_{2g}/B_{3g} \rangle$	$\langle B_{3u}/B_{2u} L^\pm B_{1u}, A_u \rangle$
${}^4\text{He}_4 @ \text{Cl}_2(X)$		
0	$\langle X \frac{1}{3}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{3}\Phi_u L^+ 1 \frac{1}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 2 \frac{1}{4}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{1}{3}\Sigma_u^+ \rangle$
	$\langle 1 \frac{1}{4}\Gamma_g L^+ 1 \frac{1}{3}\Phi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{3}\Delta_u \rangle$
${}^3\text{He}_4 @ \text{Cl}_2(X)$		
0	$\langle 1 \frac{1}{2}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{3}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 1 \frac{1}{2}\Sigma_g^+ L^- 2 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{3}\Pi_u L^+ 1 \frac{1}{3}\Sigma_u^+ \rangle$
	$\langle 1 \frac{1}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	
	$\langle 1 \frac{1}{3}\Delta_g L^+ 2 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	
1	$\langle 1 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{3}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{3}{3}\Pi_u L^- 1 \frac{3}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 1 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 2 \frac{3}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{3}{3}\Pi_u L^+ 1 \frac{3}{3}\Sigma_u^- \rangle$
	$\langle 2 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{3}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 2 \frac{3}{2}\Pi_u L^- 1 \frac{3}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 2 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 2 \frac{3}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 2 \frac{3}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{3}{3}\Sigma_u^- \rangle$
	$\langle X \frac{3}{3}\Sigma_g^- L^- 1 \frac{3}{3}\Pi_g \rangle$	
	$\langle X \frac{3}{3}\Sigma_g^- L^- 2 \frac{3}{2}\Pi_g \rangle$	
2	$\langle 1 \frac{5}{4}\Delta_g L^+ 1 \frac{5}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{5}{3}\Phi_g L^+ 1 \frac{5}{2}\Delta_u \rangle$

Tabla 2.9: Valores de expectación $\langle L^\pm \rangle$ en a.u. para los estados del sistema ${}^{3,4}\text{He}_4 @ \text{Cl}_2$, habiendo sido clasificados de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo de simetría D_{2h} .

CAPÍTULO 3

Superficies de energía potencial y dinámica nuclear para el estudio de la colisión de una nanogota de helio con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$



La adsorción de una especie química (átomo, molécula o agregado) en una superficie es catalogada como quimisorción si la energía de adsorción es 0.5 eV, y como fisisorción si es inferior a este valor. Los procesos de quimisorción involucran la formación o ruptura de enlaces covalentes, mientras que en los procesos de fisisorción tanto la especie absorbida como la superficie mantienen su identidad química, estableciéndose estructuras de equilibrio con largas distancias de enlace (aproximadamente 3 \AA), como fruto de fuerzas de origen dispersivo. La adsorción de gases nobles sobre superficies es un ejemplo típico de fisisorción, con energía de enlace del orden de los meV [115]. En particular, la interacción de átomos de helio con superficies ha suscitado un gran interés en la exploración de la estructura molecular de superficies de óxidos metálicos, gracias a la naturaleza no destructiva de los haces de helio en técnicas de difracción [116] y en el estudio de las propiedades reológicas de fluidos cuánticos tales como el helio líquido. Recientemente Vilesov y colaboradores [4] han detectado experimentalmente el aterrizaje suave o “soft-landing” de agregados metálicos inmersos en nanogotas de helio sobre superficies, obteniendo recubrimientos muy homogéneos y controlados, lo cual, representa una aplicabilidad inmediata para la obtención de nuevos materiales, por ejemplo, en el campo de catálisis heterogénea y fotoquímica. Particularmente las superficies de dióxido de titanio (TiO_2), han sido ampliamente utilizadas en estos campos, impulsando multitud de desarrollos y estudios teóricos. En efecto, el dióxido de titanio está posicionado como uno de los materiales con mayor número de aplicaciones y publicaciones científicas asociadas, siendo a su vez un sistema extendido “prototipo” debido a la relativa simplicidad de su estructura cristalina. En este trabajo se ha seleccionado la fase del TiO_2 y la superficie más estable, el rutilo y la superficie (110), para estudiar su interacción con átomos de helio como un primer paso hacia la descripción teórica y simulación del aterrizaje suave mediado por nanogotas de helio.

Como es usual en estudios teóricos de sistemas químicos, la mayor parte de la información necesaria para dar cuenta de la dinámica de un proceso, está contenida

en la función “potencial de interacción”, que al ser normalmente multidimensional se denomina superficie de energía potencial (PES). En cálculos de estructura electrónica de sistemas moleculares, los códigos computacionales actualmente disponibles, ofrecen un amplio abanico de metodologías, desde el método Hartree-Fock (HF), las aproximaciones basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y las híbridas (HF/DFT), hasta los métodos altamente correlacionados como, por ejemplo, Coupled-Cluster (CC) y MRCI, permitiendo abordar muchos tipos de interacción. Sin embargo, el panorama para los sistemas periódicos no es tan alentador. Actualmente los códigos disponibles ofrecen sin inconvenientes resultados a nivel HF, DFT o HF/DFT. Más recientemente, con mayor dificultad, pueden realizarse cálculos incluyendo las condiciones de periodicidad con teoría de perturbaciones de tipo Moller-Plesset hasta segundo orden (MP2) [117], y a nivel CC en el caso de sistemas con periodicidad en una única dirección [118]. Para abordar el estudio de interacciones “débiles”, como es el caso de la interacción entre un átomo de helio y la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, es imprescindible incluir la correlación electrónica. La única opción que involucra un esfuerzo computacional razonable es el empleo de una aproximación de tipo DFT. Mientras que la descripción con un funcional DFT de la interacción a cortas distancias es generalmente razonable, su problemática para dar cuenta de los efectos de la correlación electrónica a largo alcance, es de sobra conocida. Este hecho ha desatado intensas investigaciones en el desarrollo de correcciones y nuevos funcionales que corrijan este defecto (véase, por ejemplo, la referencia [119]). La sección (3.1.1), está dedicada a la descripción de la obtención de la PES del sistema He- $\text{TiO}_2(110)$ empleando un método de tipo DFT, la aplicabilidad de algunas correcciones de tipo dispersivo que han venido siendo muy utilizadas durante los últimos años, y finalmente se mostrarán tres representaciones funcionales de esta PES.

Una forma alternativa de abordar sistemas periódicos con métodos *ab-initio* de alto nivel, es suponer que los procesos a estudiar son de carácter local, permitiendo centrar la atención en un conjunto finito de átomos o *cluster* que son descritos con

métodos precisos, y empleando algún método más aproximado para describir el resto del sistema periódico o simplemente ignorándolo. En la sección (3.1.2), se discutirán los resultados obtenidos con el modelo clásico de *cluster* saturado con átomos de hidrógeno. En la sección (3.1.3) se describirá la aplicación de una técnica mucho más sofisticada basada en la obtención de orbitales de Wannier para incorporar la correlación a nivel post-HF. Como paso preliminar al estudio del proceso de aterrizaje suave mencionado, el capítulo finaliza con la descripción de la dinámica del proceso de colisión de una nanogota de helio (^4He) con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, utilizándose la PES descrita, y de un átomo de oro inmerso en una nanogota de helio mediante el método de trayectorias clásicas. Gran parte de los resultados descritos en este capítulo están publicados en las referencias [53, 120, V, VI].

3.1. Superficie de energía potencial $\text{He@TiO}_2(110)$

3.1.1. Modelo periódico

Hemos utilizado el programa CRYSTAL09 [121] para realizar los cálculos periódicos. De acuerdo con los resultados obtenidos por Muscat [122], una lámina con 9 capas de grosor es suficiente para representar la superficie de rutilo $\text{TiO}_2(110)$, obteniéndose una convergencia de los valores asociados a los desplazamientos iónicos y la energía de la superficie de 0.02 Å y 0.05 Jm⁻² respectivamente. Además, sus resultados indicaron que un muestreo de la zona de Brillouin con el método de Pack-Monkhorst con un factor de división de 4 (opción SHRINK, IS=4) y una precisión en el cálculo de las integrales bielectrónicas de (ITOL1, ITOL2, ITOL3, ITOL4)=(6, 6, 6, 12), es satisfactorio¹, permitiendo obtener valores de los desplazamientos y diferencias de energía menores de 0.01 Å y 10⁻⁶ u.a respectivamente.

En este trabajo se ha utilizado una lámina de $\text{TiO}_2(110)$, periódica en las direcciones x e y , y constituida por 15 capas atómicas de grosor en la dirección z . Los

¹El significado específico de cada uno de los parámetros puede ser consultados en el manual de usuario de CRYSTAL [121]

átomos de helio se han localizado en cada lado de la lámina, con el fin de conseguir la máxima simetría cristalina. Utilizando este modelo periódico para describir la interacción de un átomo de helio con la superficie, se corre el riesgo de que los resultados obtenidos queden contaminados por una falsa interacción entre átomos de las celdas unidad adyacentes, que aparecen debido a la inclusión de las condiciones de periodicidad. Así, para minimizar el error introducido por la interacción entre átomos de helio de diferentes celdas unidad, hemos seleccionado una supercelda 3×1 (tres celdas unidad en la dirección $[001]$ y una en la dirección $[-110]$). De este modo, los átomos de He de diferentes superceldas están separados por 8.9 y 6.5 Å en las direcciones cristalográficas $[001]$ y $[-110]$ respectivamente (ver paneles *b* y *c* de la figura 3.1), siendo el remanente de energía para la interacción He-He de tan sólo -0.01 y -0.1 cm⁻¹, aproximadamente.

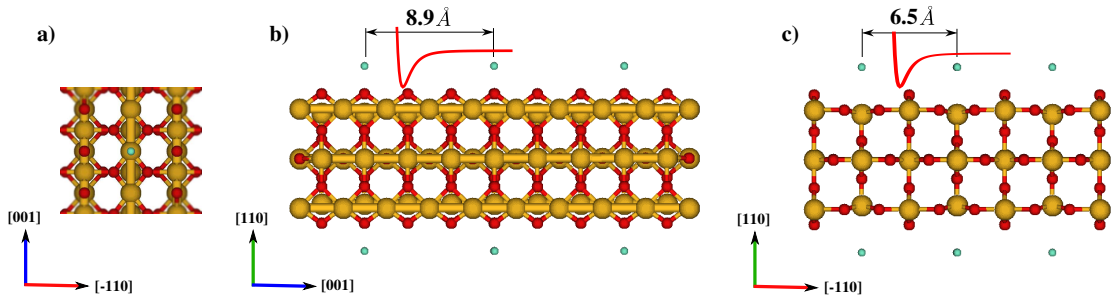


Figura 3.1: Tres vistas del sistema He@TiO₂(110) con el TiO₂(110) representado por un *slab* de 9 capas atómicas. **a)** Posición de un átomo de helio sobre el átomo Ti(5*f*). **b)** y **c)** Proyecciones laterales, sobre las cuales el slab es infinito y las condiciones de periodicidad son incluidas. En las figuras a y b se ha superpuesto el potencial He-He de Aziz y Slaman [?] con un mínimo localizado en 2.97 Å y una profundidad de pozo de -7.63 cm⁻¹.

Los valores de los parámetros que controlan la precisión en la evaluación de las integrales bielectrónicas para las series de Coulomb y de intercambio han sido de 9, 9, 9, 10 y 20, habiéndose verificado que la energía de interacción varía sólo 1 cm⁻¹ si esos valores se aumentan hasta 10, 10, 10, 11 y 21. El muestreo del espacio recíproco se ha realizado con el método de Pack-Monkhorst, utilizando un factor de división de 6 (opción SHRINK, IS=6). Se ha verificado que el aumento del valor de este parámetro modifica el valor de la energía total en menos de 0.01 cm⁻¹, utilizándose 10^{-7} a.u. como valor de tolerancia para la convergencia en la energía.

La primera fase de este tipo de tratamientos es seleccionar las funciones de base para representar a los electrones de cada uno de los átomos involucrados. Con el programa CRYSTAL se emplean funciones Gaussianas centradas en los átomos. Estas funciones están completamente definidas por el valor de sus coeficientes y exponentes, de forma completamente análoga al caso de estructura electrónica molecular. Se ha utilizado el conjunto de funciones de base desarrollado por Muscat [122] para los átomos de Ti y O. Esta base se conoce con el acrónimo “TVAE**” al tratarse de un conjunto de base de calidad triple-zeta con funciones de polarización adicionales. Se ha demostrado que esta base es adecuada para describir las geometrías de las diversas fases del TiO_2 (rutilo, anatasa, culombita y fluoritas ($Pa\bar{3}$, $Fm\bar{3}m$)), siendo el error relativo con respecto a los datos experimentales menor del 2 %. Los parámetros que definen esta base se presentan en la Tabla (3.1). Para los átomos de helio se ha empleado el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ de Dunning y colaboradores [123].

A nivel HF y DFT, mediante el uso de diversos funcionales (BLYP, B3LYP, PWGGA, PBE), hemos encontrado que la presencia de los átomos de helio involucra desplazamientos de la estructura geométrica de la superficie de un máximo de 0.08 \AA y que su influencia en las energías de interacción es despreciable en comparación con otras fuentes de error. Por consiguiente, los parámetros estructurales de la superficie de $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ se han seleccionado de acuerdo con los valores experimentales más recientes que han sido publicados por Busayaporn y colaboradores [124]. Estos valores se muestran en la tabla (3.2).

Como origen del sistema de coordenadas se ha seleccionado al átomo de titanio central pentacoordinado (véase la figura 3.2). Por lo tanto, si el átomo de helio se localiza en las coordenadas (x, y, z) , la energía de interacción o de fisisorción E_{int} siguiendo el esquema de Boys y Bernardi, queda definida mediante la siguiente expresión,

$$E_{\text{int}}(x, y, z) = \frac{1}{2} \left[E_{\text{HeTiO}_2}^{\text{HeTiO}_2}(x, y, z) - E_{\text{TiO}_2}^{\text{HeTiO}_2}(x, y, z) - 2E_{\text{He}}^{\text{HeTiO}_2}(x, y, z) \right] \quad (3.1)$$

Ti (8s 12sp 5d)→[1s 4sp 2d]			
Tipo	Exponente	Coeficientes	
1s	225338.0000	0.000228	
	32315.0000	0.001929	
	6883.6100	0.011100	
	1802.1400	0.050000	
	543.0630	0.170100	
	187.5490	0.369000	
	73.2133	0.403300	
	30.3718	0.144500	
2sp	554.0420	-0.0059	0.0085
	132.5250	-0.0683	0.0603
	43.68010	-0.1245	0.2124
	17.2243	0.2532	0.3902
	7.2248	0.6261	0.4097
	2.4117	0.2820	0.2181
3sp	24.4975	0.0175	-0.0207
	11.4772	-0.2277	-0.0653
	4.4653	-0.7946	0.1919
	1.8904	1.0107	1.3778
4sp	0.8126	1.0000	1.0000
5sp	0.3297	1.0000	1.0000
3d	16.2685	0.0675	
	4.3719	0.2934	
	1.4640	0.5658	
	0.5485	0.5450	
4d	0.2600	1.0000	
5d	0.11308	1.00000	
4f	0.60000	1.00000	
5f	0.35000	1.00000	

O (8s 6sp 1d)→[1s 3sp 1d]			
Tipo	Exponente	Coeficientes	
1s	8020.0000	0.00108	
	1338.0000	0.00804	
	255.4000	0.05324	
	69.2200	0.16810	
	23.9000	0.35810	
	9.2640	0.38550	
	3.8510	0.14680	
	1.2120	0.07280	
2sp	49.4300	-0.00883	0.00958
	10.4700	-0.09150	0.06960
	3.2350	-0.04020	0.20650
	1.2170	0.37900	0.34700
3sp	0.45670	1.00000	1.00000
4sp	0.18430	1.00000	1.00000
3d	0.60000	1.00000	
5sp	0.066919	1.00000	
3d	2.314000	1.00000	
4d	0.64500	1.00000	
5d	0.21400	1.00000	

Tabla 3.1: Conjunto de funciones de base utilizadas para los átomos de Ti y O. Los exponentes y coeficientes en negro se corresponden con la base original propuesta por Muscat (TVAE**). En rojo se presentan los exponentes de las funciones adicionales añadidas para reducir el BSSE hasta 3.6 cm⁻¹ (ext-TVAE**).

donde los subíndices indican el fragmento molecular y el superíndice la función de base a utilizar. Siguiendo el mismo esquema, el error por superposición de la base BSSE se define como sigue,

$$\text{BSSE}(x, y, z) = E_{\text{TiO}_2}^{\text{HeTiO}_2}(x, y, z) - E_{\text{TiO}_2}^{\text{TiO}_2} + E_{\text{He}}^{\text{HeTiO}_2}(x, y, z) - E_{\text{He}}^{\text{He}} \quad (3.2)$$

Uno de los resultados más llamativos en el cálculo de la energía de interacción He@TiO₂(110) es la enorme magnitud del BSSE, al utilizar la base TVA E**. Como puede observarse en la tabla (3.3), este valor es próximo a 500 cm⁻¹ y del mismo

Átomo	Desplazamientos (\AA)	
	[110]	[$\bar{1}\bar{1}0$]
O(1)	0.10 ± 0.04	
Ti(2)	-0.11 ± 0.01	
Ti(1)	0.25 ± 0.01	
O(2)	0.17 ± 0.03	0.01 ± 0.05
O(3)	0.07 ± 0.04	
O(4)	0.00 ± 0.03	
Ti(4)	0.19 ± 0.01	
Ti(3)	-0.08 ± 0.01	
O(5)	0.04 ± 0.03	$-0.03 \pm 0.05^\dagger$
O(6)	0.01 ± 0.04	
O(7)	0.00 ± 0.04	
Ti(6)	$-0.04 \pm 0.01^\ddagger$	
Ti(5)	$0.08 \pm 0.01^\ddagger$	
O(8)	$0.01 \pm 0.03^\ddagger$	$0.01 \pm 0.05^\ddagger$

Tabla 3.2: Desplazamientos atómicos publicados por Busayaporn y colaboradores [124]. El valor etiquetado con † no permite reproducir las distancias y ángulos del mismo artículo y se ha modificado a -0.05 . Los valores etiquetados con ‡ no han sido considerados para mantener la “simetría de espejo” con 15 capas atómicas.

orden de magnitud que la energía de interacción. Con el fin de reducir el BSSE se hizo por tanto necesario aumentar el tamaño de la base del TiO_2 .

La estrategia usual de optimización o calibración de la base consiste en ir añadiendo más funciones gradualmente, optimizando sus exponentes y manteniendo los del resto de funciones fijos, hasta optimizar el valor de la propiedad deseada, que en nuestro caso corresponde a la minimización del valor del BSSE. Con el fin de evitar problemas de dependencias lineales, de acuerdo con las pruebas numéricas realizadas con CRYSTAL [121], el valor de los exponentes no debe ser inferior a 0.06, y el cociente entre dos exponentes consecutivos de capas del mismo tipo debe estar en el intervalo 2.0–4.0.

Siguiendo esta estrategia hemos añadido funciones cada vez más difusas, centradas tanto en el átomo de titanio como en el de oxígeno, manteniendo fijas las coordenadas del átomo de helio a $(0.0, 0.0, 3.2) \text{\AA}$. Como se discutirá más adelante, esta posición corresponde a la de equilibrio. Debido al elevado número de átomos por celda unidad (91), el coste computacional aumenta notablemente al hacerlo el

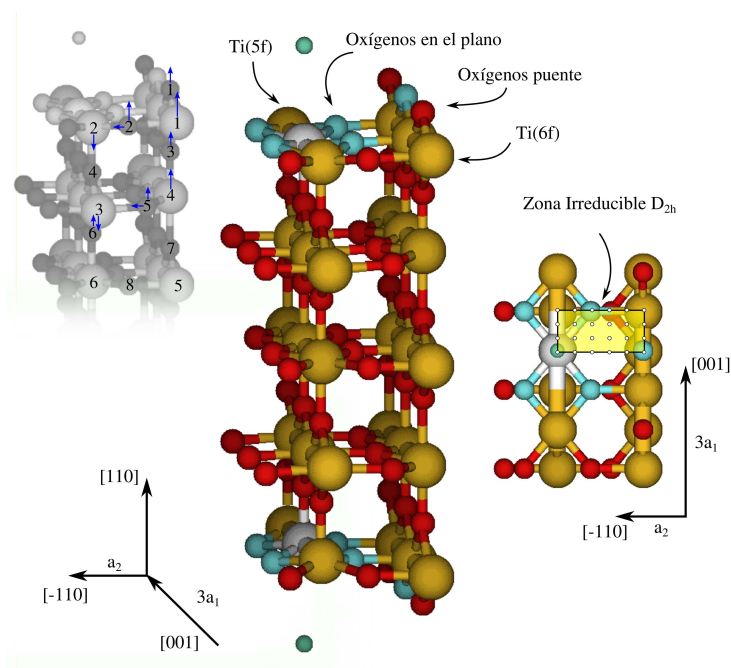


Figura 3.2: Geometría molecular de la supercelda 3×1 utilizada para representar la superficie del rutilo $\text{TiO}_2(110)$ con dos átomos de helio. Los átomos de oxígeno y titanio descritos con funciones de base ext-TVAE** se han representado en color azul claro y gris. En verde, se muestran los átomos de helio adsorbidos, representados con el conjunto base aug-cc-pVTZ. Los átomos de oxígeno y titanio en rojo y amarillo han quedado descritos con funciones de base TVA E**. El área resaltada en amarillo define la zona irreducible si la simetría D_{2h} es impuesta para la primera capa molecular. Se han representado también los vectores unitarios de la red.

número de funciones de base. Con el objetivo de reducir este coste sin una pérdida de precisión significativa, sólo hemos aumentado el tamaño de las funciones de base localizadas en la región de interacción para las dos caras de la lámina de TiO_2 (ver figura (3.2)), centradas en el átomo de $\text{Ti}(5f)$, sus cuatro átomos de oxígeno vecinos y los dos átomos de oxígeno puente más cercanos. El resto de los átomos se han descrito con la base TVA E**. Siguiendo este esquema para aumentar el tamaño de la base, nos hemos encontrado con graves problemas de dependencias lineales al emplear aproximaciones híbridas DFT/HF que incluyen más del 5 % de intercambio exacto HF (por ejemplo, los tratamientos B3LYP, PBE0 y el mismo HF). De este modo, no ha sido posible utilizar estos métodos con la base extendida. Como se mostrará a continuación, la aproximación PBE provee los mejores resultados en comparación con otros funcionales basados en la aproximación del gradiente generalizado GGA (por ejemplo, los funcionales PW91 y BLYP). Por esta razón, se ha

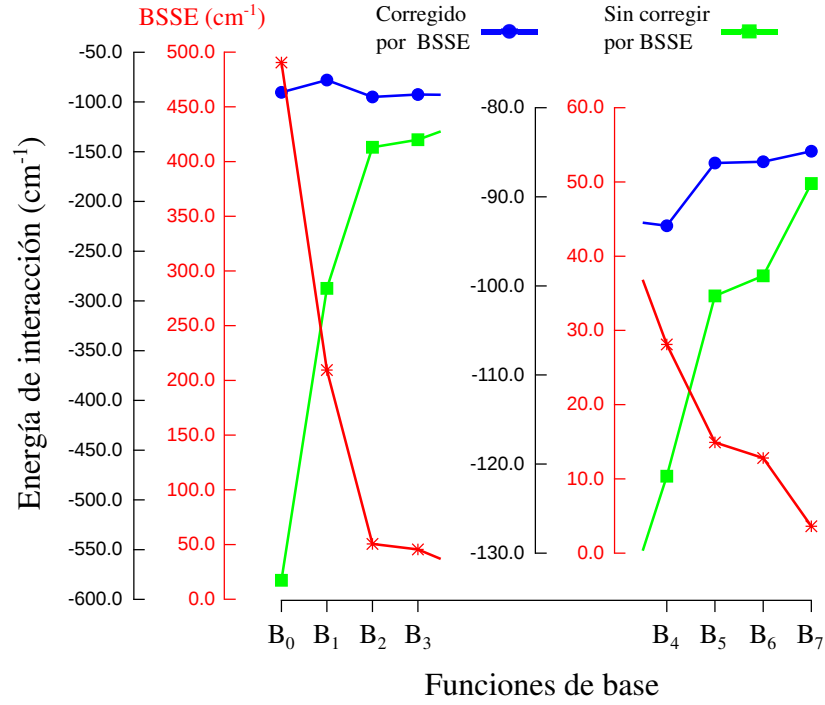
	BLYP	B3LYP	PWGGA	PBE	HF
IE	-359.3	-358.2	-654.0	-540.2	-229.6
IE con BSSE	130.0	61.1	-170.5	-75.9	29.3
BSSE TiO_2	487.9	418.2	482.1	463.0	257.8
BSSE He	1.4	1.2	1.4	1.3	1.1
BSSE	489.3	419.4	483.5	464.3	258.9

Tabla 3.3: Valores de la energía de interacción (IE) y del BSSE (en cm^{-1}) obtenidos con diferentes métodos y la base TVAE**

continuado el proceso de optimización de la base con la aproximación PBE.

En la figura (3.3) puede observarse cómo disminuye el valor del BSSE a medida que se aumenta el tamaño de la base. Al agregar una función de tipo d (B_1) al átomo de titanio, el BSSE disminuye en aproximadamente 300 cm^{-1} . Sin embargo, cuando se agrega una capa de tipo sp (B_2) a los átomos de oxígeno, el BSSE disminuye en casi un orden de magnitud. La inclusión de funciones adicionales de tipo d a los oxígenos hace reducir el valor del BSSE hasta los 28 cm^{-1} . Teniendo en cuenta que el valor esperado de la energía de interacción debe ser aproximadamente de 70 cm^{-1} [115], este valor del BSSE no es lo suficientemente pequeño, ya que correspondería al 40 % de la interacción. De este modo, era necesario reducirlo hasta al menos 7 cm^{-1} que representaría un 10 % de la energía de interacción. Al continuar aumentando gradualmente el tamaño de la base con funciones tipo d y f en los átomos de titanio, tal como se muestra en la tabla (3.3), se ha logrado reducir el BSSE hasta 3.6 cm^{-1} (base B_7 en la tabla), satisfaciéndose el criterio anteriormente mencionado. Por lo tanto hemos considerado la base B_7 aceptable. En adelante nos referiremos a ella con el acrónimo ext-TVAE**. Los valores explícitos de los exponentes se muestran en la tabla (3.1).

Utilizando la base optimizada ext-TVAE** hemos calculado la energía de interacción con los funcionales BLYP y PW91. La energía de interacción obtenida con el funcional BLYP es de -190 cm^{-1} y el BSSE de 6.5 cm^{-1} . Sin embargo, el funcional PW91 no predice la existencia de un pozo de potencial, con un valor de la energía de interacción y del BSSE de 159 y 5 cm^{-1} respectivamente. Estos resultados con-



Base	BSSE (cm ⁻¹)
B ₀ TVAE**	490.5
B ₁ TVAE** + Ti(5d)	209.4
B ₂ TVAE** + O(5sp)	50.6
B ₃ TVAE** + O(5sp4d)	45.5
B ₄ TVAE** + O(5sp4d5d)	28.1
B ₅ TVAE** + O(5sp4d5d) Ti(5d)	14.9
B ₆ TVAE** + O(5sp4d5d) Ti(5d4f)	12.8
B ₇ TVAE** + O(5sp4d5d) Ti(5d4f5f)	3.6

Figura 3.3: **Panel superior:** Energía de interacción con y sin corrección del BSSE, y variación del BSSE al aumentar el tamaño de la base. Los resultados fueron obtenidos con el funcional PBE. **Panel inferior:** Conjuntos de funciones de base más relevantes con los correspondientes valores de los exponentes optimizados y de BSSE.

firman que la selección del funcional PBE es correcta para describir la interacción débil entre un átomo de helio y la superficie de TiO₂(110), en completo acuerdo con otros estudios publicados sobre sistemas caracterizados por este tipo de interacción (véase [125] y referencias allí incluidas).

Habiéndose logrado reducir el BSSE asociado a la energía de interacción He-TiO₂(110) a 3.6 cm⁻¹, hemos calculado las curvas de energía potencial en función de la distancia a la superficie, para diferentes valores de las coordenadas (x, y) del

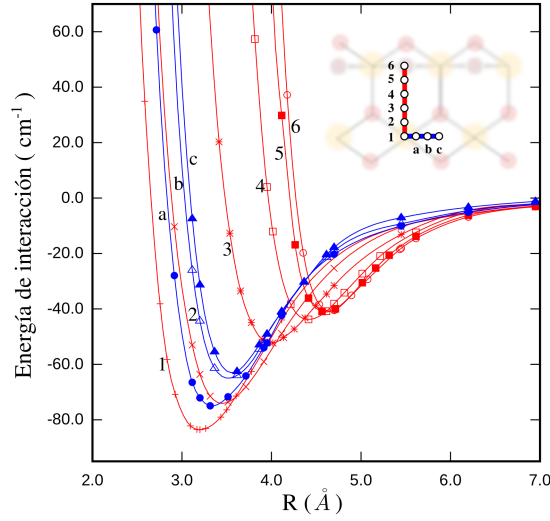


Figura 3.4: Curvas de energía potencial, en función de la distancia (R) a la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, para diferentes posiciones del átomo de helio a lo largo de los ejes cristalográficos $[001]$ y $[\bar{1}10]$. El punto de referencia ($R = 0$) se corresponde con la posición del átomo de $\text{Ti}(5f)$. Las líneas han sido obtenidas mediante interpolación con *splines* cúbicos.

átomo de helio. Estas han sido seleccionadas en una malla regular sobre la zona irreducible D_{2h} mostrada en la figura (3.2). Para cada geometría (x, y) , se ha empleado una malla irregular en la dirección z , asegurándose de la forma suave tanto del potencial como de sus derivadas. La interpolación de los valores PBE ha sido realizada mediante *splines* cúbicos. En la figura (3.4), se muestran algunas de las curvas de potencial obtenidas, concretamente las correspondientes a desplazamientos horizontales a lo largo de los ejes cristalográficos $[001]$ y $[\bar{1}10]$. Las curvas son suaves y ponen de manifiesto que el mínimo global (como se discutirá más adelante) está localizado en $R_e = 3.2 \text{ Å}$ y tiene una profundidad de 86.6 cm^{-1} . El estado ligado de energía más bajo asociado a este potencial es aproximadamente de 8 meV . Este valor es muy similar al publicado para la superficie de $\text{MgO}(001)$ ($\sim 10 \text{ meV}$), a partir de medidas experimentales de alta resolución mediante dispersión de átomos de helio [115].

Utilizando la interpolación mediante *splines* cúbicos anteriormente descrita hemos obtenido el valor y la posición del mínimo de energía potencial para las posiciones laterales correspondientes a la frontera de la zona irreducible D_{2h} , mostradas

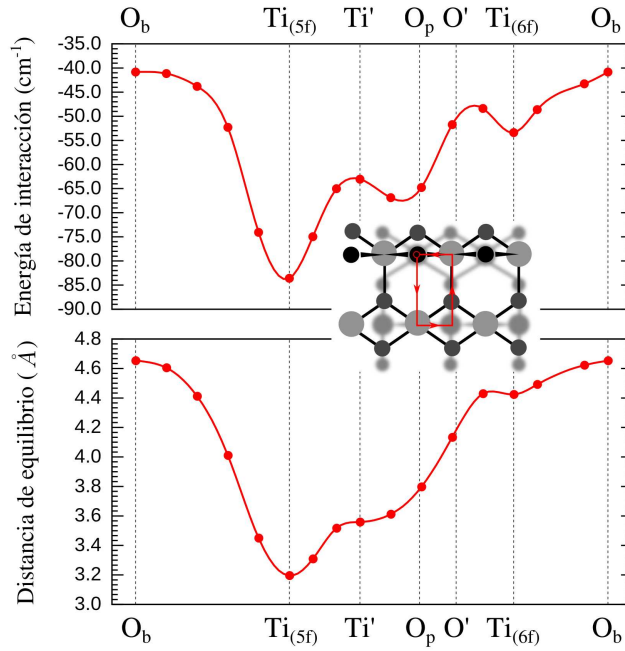


Figura 3.5: Energías de interacción y distancias verticales de equilibrio relativas al plano en que se encuentra el átomo de Ti(5*f*), a lo largo del camino de mínima energía que conecta los 6 posibles puntos de adsorción del átomo de helio sobre la superficie de TiO₂(110). O_b se refiere a los átomos de oxígeno puente, Ti(5*f*) a los átomos de titanio pentacoordinados sobre el plano, Ti' y O' a los huecos que en la segunda capa molecular coinciden con los átomos de titanio y oxígeno respectivamente, O_p a los átomos de oxígeno sobre el plano y Ti(6*f*) a los átomos de oxígeno hexacoordinados sobre el plano.

en la figura (3.5). Claramente se puede apreciar la preferencia del átomo de helio a localizarse sobre el átomo de menor coordinación, el átomo de Ti(5*f*). Este comportamiento también se ha encontrado en estudios teóricos sobre la adsorción de átomos de gases nobles más pesados, como el argón y el xenon [126, 127], en la misma superficie. Sin embargo, en estos casos la energía de adsorción es mayor (~ 340 cm⁻¹ para el argón) así como la distancia de equilibrio (3.6 Å para el argón). Esto es consecuencia de sus mayores polarizabilidades y tamaños. La similitud entre los perfiles obtenidos para el camino de mínima energía, indica que la anisotropía de la PES es debida principalmente a efectos estéricos, que están a su vez correlacionados con la posición vertical de los átomos expuestos en la superficie. De este modo, la interacción menos atractiva y la distancia de equilibrio mayor se corresponde con la posición del átomo de helio sobre el átomo oxígeno puente O_b. Según las medidas

experimentales, el átomo de oxígeno puente O_b sobresale por 1.4 \AA de la superficie con respecto a la posición del átomo de $\text{Ti}(5f)$. A su vez, éste es el sitio de adsorción más estable y localizado en una zona más profunda, seguida por la de los átomos de oxígeno basales O_p , que sobresalen por 0.3 \AA . Así, la diferencia entre la distancia de equilibrio asociada a la posición del átomo de $\text{Ti}(5f)$ y las correspondientes a los átomos de oxígeno puente O_b y basales O_p es aproximadamente de 1.4 y 0.3 \AA .

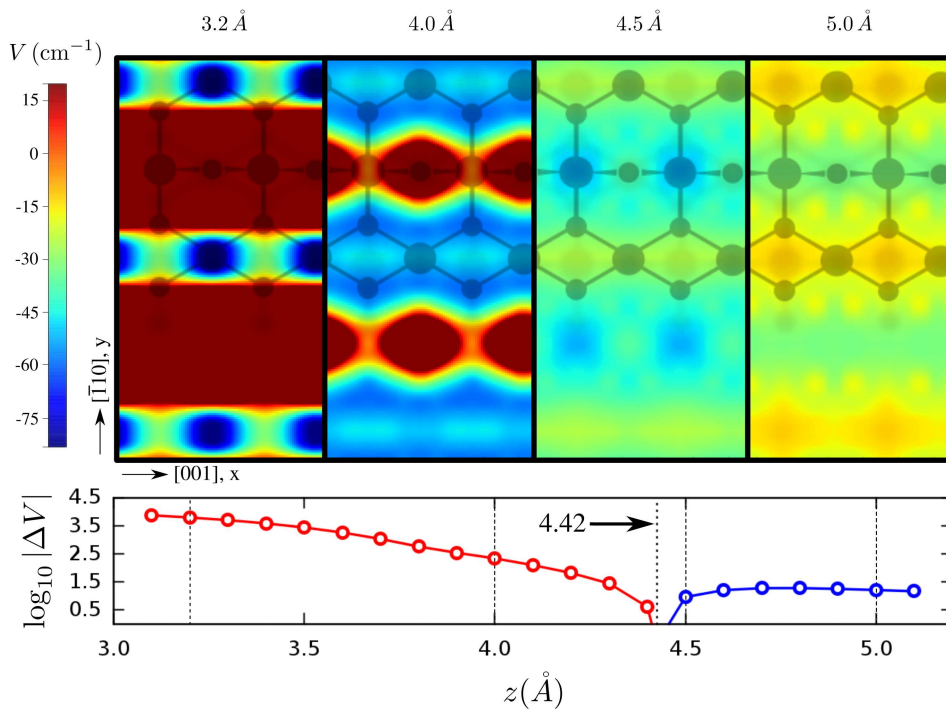


Figura 3.6: **Panel superior:** Superficies de energía potencial para diferentes valores de la distancia entre el átomo de He y la superficie de rutilo $\text{TiO}_2(110)$. El punto de referencia $z = 0.0$ corresponde a la posición del átomo de $\text{Ti}(5f)$. La imagen de fondo en gris representa un fragmento de la estructura cristalina del $\text{TiO}_2(110)$ que permite localizar espacialmente los diagramas sobre su superficie y hacer la correspondencia con los átomos expuestos. En cada una de las figuras se representan varias celdas unidad que han sido construidas mediante la aplicación de los elementos de simetría del grupo cristalino correspondiente. **Panel inferior:** Dependencia en z de la diferencia (en escala logarítmica) de la energía potencial de interacción ΔV según el átomo de helio esté sobre la posición del átomo de $\text{Ti}(5f)$ o la del átomo de oxígeno puente O_b . La línea en rojo se corresponde con diferencias positivas y la azul con diferencias negativas.

Hemos construido una malla regular a lo largo del eje z mediante interpolación con *splines* cúbicos para todas las posiciones laterales consideradas dentro de la zona D_{2h} . Con el fin de reconstruir una zona más amplia del la PES, tal como se muestra

en la figura (3.6), se han empleado operadores de traslación y de simetría (del grupo D_{2h}). Los diagramas de contorno mostrados corresponden a cuatro valores diferentes de z , donde se puede apreciar que el mínimo global está localizado sobre el átomo de Ti($5f$). También se puede observar que existen puntos de silla o mínimos locales sobre los otros cuatro átomos expuestos. Además, se ha calculado el “potencial de corrugación” ΔV , definido como la diferencia de energía potencial entre la cima (localizada sobre el átomo de oxígeno puente) y el valle (localizado sobre el átomo de Ti($5f$)). En el panel inferior de la figura (3.6) se muestra el comportamiento de ΔV en función de z en una escala logarítmica. Tanto los contornos de potencial como ΔV muestran la denominada “anticorrugación del potencial”. A valores grandes de z , el mínimo de potencial se localiza sobre los oxígenos puente, ΔV es negativo y se dice que el potencial es “anticorrugado”. Sin embargo, este comportamiento se invierte a valores pequeños de z y el potencial pasa a ser corrugado: el mínimo se localiza sobre la posición del átomo de Ti($5f$) y los valores de ΔV se vuelven positivos. En el límite asintótico el valor de ΔV es despreciable, aproximadamente de 0.01 cm^{-1} a $z = 15 \text{ Å}$. Conforme z disminuye, el valor de ΔV se hace más negativo y a $z \sim 4.8 \text{ Å}$ comienza a disminuir pasando por cero a $z = 4.42 \text{ Å}$, donde cambia su signo. Este efecto también se ha encontrado en estudios de la interacción de gases nobles con superficies metálicas [128]. La existencia de una distancia vertical átomo-superficie para la que el potencial de corrugación es igual a cero ha sugerido la existencia de un estado de “superlubricidad”, tal que existe un valor de la presión para el cual los átomos de helio fluyen sin fricción.

Comentario sobre las correcciones dispersivas

La teoría DFT se ha convertido en una opción muy popular por su simplicidad y precisión. Ha sido utilizada satisfactoriamente para el cálculos de propiedades tanto de moléculas aisladas, como de materiales. Sin embargo, para el cálculo de complejos de tipo van der Waals (vdW), como es la interacción He@TiO₂, esta

metodología muestra resultados satisfactorios de manera esporádica o simplemente falla por completo. La razón de este fallo es que la parte dominante de la interacción en muchos casos proviene de la energía de dispersión, la cual no es adecuadamente descrita por los funcionales DFT tradicionales. Para remediar esta situación, se han desarrollado diversos esquemas de corrección, entre los más populares se encuentran: 1) la corrección semiempírica a la dispersión de largo alcance de Grimme [108, 129] (DFT+D) y 2) el funcional de van der Waals (vdW-DF), que incluye un funcional de correlación no local [119]. Los dos esquemas están implementados como herramientas de post-procesamiento.

La corrección propuesta por Grimme [108] consiste en la inclusión de un término de tipo $C_6 R^{-6}$ para las interacciones de largo alcance, combinándola con una función de tipo “damping” que permite anular ésta corrección a cortas distancias y cuyos parámetros han sido calibrados a partir de cálculos *ab-initio*. En esta aproximación la interacción de dispersión, es simplemente sumada a la energía total DFT y tiene la siguiente forma funcional,

$$E^{\text{PBE+D}} = E_0^{\text{PBE}} + E^{\text{disp}} \quad (3.3)$$

$$E^{\text{disp}} = -\frac{s_6}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{L}} \frac{C_6^{ij}}{|\mathbf{r}^{i,0} - \mathbf{r}^{j,\mathbf{L}}|^6} f(|\mathbf{r}^{i,0} - \mathbf{r}^{j,\mathbf{L}}|)$$

el factor de escala s_6 sólo depende del funcional utilizado (para PBE, $s_6 = 0.75$), C_6^{ij} es la media geométrica de los coeficientes vdW atómicos ($C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$). La función de “damping” utilizada es

$$f(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_{\text{vdW}}-1)}} \quad (3.4)$$

con $d = 20.0$ y R_{vdW} representando los radios atómicos de vdW. Los valores de los factores C_6 y R_{vdW} pueden ser consultados en la referencia original [108, 129]. La corrección (3.3) sólo depende de factores geométricos y, por lo tanto, puede ser calculada de forma independiente. Sin embargo, están también disponibles en programas como GAMESS, GAUSSIAN, MOLPRO, ESPRESSO, CRYSTAL, entre

otros.

En el esquema vdW-DF, la interacción dispersiva de largo alcance es tomada en cuenta mediante la sustitución de la energía de correlación GGA por la suma de la energía correlación estrictamente local (E_c^{LDA}) y una nueva energía de correlación evaluada con un funcional no local E_c^{nl}

$$E^{\text{vdW-DF}} = E_0^{\text{PBE}} - E_{\text{xc}}^{\text{PBE}} + E_{\text{x}}^{\text{PBE}} + E_c^{\text{LDA}} + E_c^{\text{nl}} \quad (3.5)$$

donde E_0^{PBE} y $E_{\text{xc}}^{\text{PBE}}$ son la energía total y la energía de intercambio-correlación respectivamente, calculadas usualmente con los funcionales PBE o revPBE [130]. La contribución no local es calculada como

$$E_c^{\text{nl}} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.6)$$

con el beneficio de que la función “kernel” $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ no depende del sistema en particular. Esta integral es calculada numéricamente sobre una malla tridimensional equiespaciada sobre la cual debe estar evaluada la densidad $\rho(\mathbf{r})$. La forma de E_c^{nl} es obtenida a través de un modelo función-respuesta de densidades electrónicas interactuantes [131]. Este modelo ha sido utilizado en una gran variedad de sistemas en que la componente dispersiva es importante (un resumen puede encontrarse en [132]). La implementación de los autores se conoce bajo el nombre de JuNoLo (Julich Non Local code) y está disponible gratuitamente; sin embargo, también los paquetes computacionales VASP y ESPRESSO ofrecen sus propias implementaciones.

Al incluir la corrección dispersiva de Grimme en la PEC obtenida mediante la aproximación PBE-DFT sobre el átomo de Ti(5f), el pozo de la PEC se hace 600 cm⁻¹ más profundo. Evidentemente, la profundidad del pozo de potencial está sobreestimado con respecto al calculado a nivel post-HF con el modelo de *cluster* saturado con átomos de hidrógeno (ver sección (3.1.2)). Por otro lado, se han encontrado inconvenientes técnicos para utilizar el funcional de vdW partiendo de la función de densidad electrónica generada por CRYSTAL, debido a que la densidad

electrónica se encuentra altamente localizada por la presencia de los orbitales de core y se necesitaría una malla muy densa para evaluar de manera precisa las integrales necesarias dentro de la implementación JuNoLo, en un tiempo razonable. Por lo tanto, no es posible utilizar densidades electrónicas evaluadas con funciones de base “all-electron”. Algunos cálculos preliminares con el funcional revPBE [130] utilizando el código VASP, muestran que la profundidad del pozo de potencial es un 15 % menor que la obtenida en el esquema PBE-DFT, con una distancia de enlace ligeramente mayor ($\sim 0.15 \text{ \AA}$) [120, V]. Lo anterior está en completo acuerdo con los resultados publicados para la aplicación del funcional vdW-DF a sólidos [133]

3.1.1.1. Parametrización de la superficie de energía potencial

Actualmente la investigación sobre métodos computacionales que incorporan tanto métodos de Mecánica Cuántica como de Mecánica Clásica se han convertido en una componente esencial en el campo de la Química-Física. Aunque el uso de metodologías tan robustas como las de tipo mecano-cuántico dependiente del tiempo, permite extraer información valiosa acerca de la estructura electrónica y de los parámetros termodinámicos a escala molecular, usualmente surge la necesidad de abordar problemas a escala mesoscópica, que obligan a abandonar este tipo de metodologías y condensar la información más relevante del sistema en objetos matemáticos como son las Superficies de Energía Potencial (PES).

Por ejemplo, en simulaciones de mecánica clásica, las interacciones entre átomos están gobernadas por el campo de fuerzas, el cual puede ser calculado como la primera derivada de una PES aproximada (que actúa como una representación de la verdadera PES). Habitualmente se asume que una PES precisa proveerá valores precisos de las fuerzas entre los átomos, sin necesidad de ajustar específicamente esos valores, ya que esto, implicaría un esfuerzo computacional mucho mayor que el cálculo del potencial en sí mismo.

Usualmente el cálculo de una PES a partir de metodologías *ab-initio* es un proceso muy laborioso y, por lo general, el número de geometrías para las que se puede

calcular la energía electrónica es limitado. De esta manera, una estrategia más conveniente consiste en ajustar los valores calculados en las geometrías consideradas a una forma funcional analítica, que permitirá obtener los valores del potencial en cualquier punto, evaluar sus derivadas fácilmente y reducir además enormemente el tiempo de cálculo necesario para obtener un nuevo valor del potencial.

El objetivo central de esta sección es describir una forma funcional analítica que represente el potencial de interacción entre un átomo de He y una lámina de TiO₂(110). Se muestran tres modelos que aumentan gradualmente el nivel de detalle en la descripción del potencial. El primer modelo de potencial, conocido como “Modelo de superficie rígida corrugada” (HWC), describe únicamente la corrugación o forma superficial de la lámina de TiO₂(110), el “Modelo de Morse Corrugado” (CM) provee una descripción un poco más detallada al incluir la parte atractiva del potencial, aunque supone que las curvas de energía potencial (PEC) trazadas sobre todos los puntos de la malla (x, y) son descritos adecuadamente por una profundidad y anchura de pozo comunes. Finalmente se propone un modelo, el “Modelo Morse 3D” (3DM), que contiene todos los detalles necesarios para poder reproducir los puntos *ab-initio* con precisión. El uso de uno u otro modelo dependerá de la aplicación particular para la que se quiera utilizar la PES.

Potencial de superficie rígida corrugada (HWC)

Este modelo también ha sido empleado para caracterizar la interacción He-MgO basándose en el análisis de los patrones de difracción obtenidos mediante la técnica de dispersión de átomos de helio (HAS). Teniendo en cuenta que, típicamente, las técnicas HAS y FAD utilizan haces atómicos con energías térmicas de entre 10 y 100 meV y del orden de los KeV respectivamente, la aproximación basada en el modelo de potencial HWC debería ser cualitativamente correcta para racionalizar los datos HAS y FAD obtenidos para caracterizar la interacción He-TiO₂(110).

Esta aproximación es la más sencilla de todas y consiste en despreciar la parte

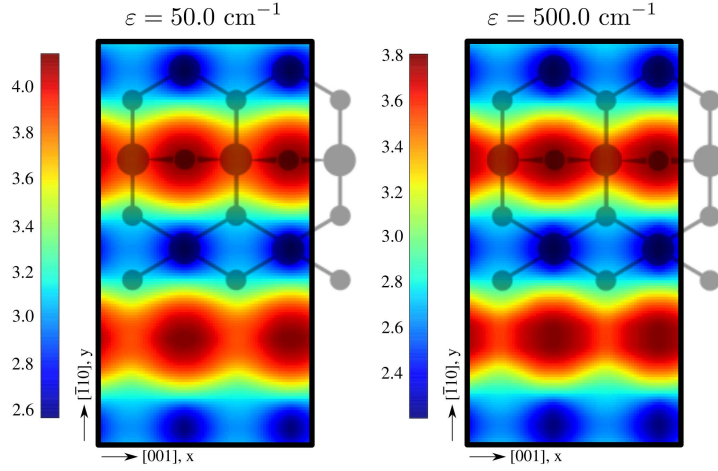


Figura 3.7: Superficies de energía potencial constante ε o funciones efectivas de corrugación para la interacción entre un átomo de He y la superficie de $\text{TiO}_2(110)$. El origen de coordenadas $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ se corresponde con la posición del átomo de Ti(*5f*) que está localizado en el centro de cada figura.

atractiva del potencial, siendo una suposición razonable si la energía con la que se aproxima el átomo de He o energía de colisión, es del orden o mayor que la profundidad del pozo D . En el caso específico de la interacción He- $\text{TiO}_2(110)$, esta aproximación es razonable para energías superiores a 87 cm^{-1} . Muy recientemente, se ha encontrado que esta aproximación es útil en el análisis de la dispersión de átomos con ángulos de incidencia rasante sobre la superficie de $\text{MgO}(001)$, mediante la técnica de difracción de átomos rápidos FAD (Fast Atom Diffraction). La forma funcional analítica de este modelo de potencial es,

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{if } z > \zeta(x, y) \\ \infty & \text{if } z \leq \zeta(x, y) \end{cases} \quad (3.7)$$

El factor más importante de la ecuación (3.7) es la función de forma o Función de Corrugación (CF) $\zeta(x, y)$. Esta puede ser estimada a partir de la Función de Corrugación Efectiva (ECF) $\zeta(x, y; \epsilon)$, que depende paramétricamente de la energía de colisión ϵ y puede ser calculada numéricamente como el conjunto de los puntos clásicos de retorno asociados a la pared repulsiva de $V(x, y, z)$, satisfaciendo la siguiente

ecuación implícita,

$$V(x, y; \zeta(x, y, \epsilon)) = \epsilon \quad (3.8)$$

Para calcular la ECF, se han seleccionado nueve valores de ϵ en el intervalo [10-700] cm⁻¹. En la figura (3.7) se muestran dos ECF, correspondientes a las energías de colisión de 50.0 y 500.0 cm⁻¹, que son prácticamente indistinguibles. Estos valores fueron interpolados con un algoritmo de inversión mediante *splines* cúbicos para cada valor de la posición lateral (x, y) , obteniéndose así las distancias verticales z correspondientes a los puntos clásicos de retorno.

Teniendo en cuenta las condiciones de periodicidad, la función de corrugación efectiva puede ser expresada como una serie de Fourier,

$$\zeta(x, y; \epsilon) = \sum_{\mathbf{G}=-\infty}^{\infty} f_{\mathbf{G}}(\epsilon) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} \quad \therefore \quad \mathbf{G} = 2\pi \left(\frac{g_1}{a}, \frac{g_2}{b} \right) \quad (3.9)$$

donde el sumatorio se extiende sobre todos los vectores en el espacio recíproco, siendo g_1 y g_2 números enteros, con a y b representando los parámetros de la celda, y \mathbf{R} un vector del espacio real paralelo a la superficie con coordenadas $\mathbf{R} = (x, y)$. Es importante aclarar que para simplificar la notación, cuando \mathbf{G} se utiliza como un subíndice, éste debe entenderse como la pareja (g_1, g_2) . Como la función de corrugación es por definición real, es más conveniente expresarla como una serie de cosenos,

$$\begin{aligned} \zeta(x, y; \epsilon) &= \sum_{\mathbf{G}=-\infty}^{\infty} f_{\mathbf{G}}(\epsilon) \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}=-\infty}^{\infty} f_{\mathbf{G}}(\epsilon) \cos\left(\frac{2\pi g_1}{a}x + \frac{2\pi g_2}{a}y\right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

La simetría rectangular de la superficie (110) del TiO₂, permite establecer las siguientes relaciones de simetría

$$f_{(g_1, g_2)} = f_{(-g_1, g_2)} = f_{(g_1, -g_2)} = f_{(-g_1, -g_2)}. \quad (3.11)$$

Por lo tanto, la ECF puede ser reexpresada como,

$$\zeta(x, y; \epsilon) = \sum_{\mathbf{G} \geq \mathbf{0}}^{\infty} 2f_{\mathbf{G}}(\epsilon) \left[\cos\left(\frac{2\pi g_1}{a}x + \frac{2\pi g_2}{b}y\right) + \cos\left(\frac{2\pi g_1}{a}x - \frac{2\pi g_2}{b}y\right) \right]. \quad (3.12)$$

Finalmente, utilizando la relación de identidad para la suma de cosenos², se obtiene la expresión de la función de corrugación efectiva

$$\zeta(x, y; \epsilon) = \sum_{\mathbf{G} \geq \mathbf{0}}^{\infty} \zeta_{\mathbf{G}}(\epsilon) \cos\left(\frac{2\pi g_1}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi g_2}{b}y\right) \quad (3.14)$$

donde se ha reemplazado $4f_{\mathbf{G}}(\epsilon)$ por $\zeta_{\mathbf{G}}(\epsilon)$. El término de Fourier de orden cero $\zeta_{(0,0)}$, representa la distancia promedio de separación entre la función de corrugación y la lámina de $\text{TiO}_2(110)$, cuyo origen ha sido definido previamente como la posición del átomo $\text{Ti}(5f)$. Los siguientes dos términos $\zeta_{(1,0)}$ y $\zeta_{(0,1)}$ se pueden interpretar como la mitad de las amplitudes de corrugación

$$\zeta_{(001)} = 2|\zeta_{01}| \quad \zeta_{(\bar{1}10)} = 2|\zeta_{10}| \quad (3.15)$$

en las direcciones cristalográficas $[001]$ y $[\bar{1}10]$ respectivamente, mientras que los términos restantes aseguran una representación precisa de la función.

Las funciones de corrugación obtenidas para los valores de energía de colisión evaluados, fueron ajustadas a la expresión (3.14) por reducción de mínimos cuadrados no lineales, con el algoritmo de Levenberg-Marquart. En todos los casos, la selección de $\max(\mathbf{G}) = (2, 3)$ (para un total de 12 términos de Fourier) permite que la desviación cuadrática media y el error máximo, sean inferiores a 0.01 \AA y 0.03 \AA respectivamente. En la figura (3.8), se puede observar el comportamiento de cada uno de los términos de la expansión de Fourier en función de la energía, apreciándose que son prácticamente constantes con la excepción de la componente

²Esta identidad permite transformar una suma de cosenos en un producto, como:

$$\cos(\theta) + \cos(\phi) = 2 \cos\left(\frac{\theta + \phi}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta - \phi}{2}\right) \quad (3.13)$$

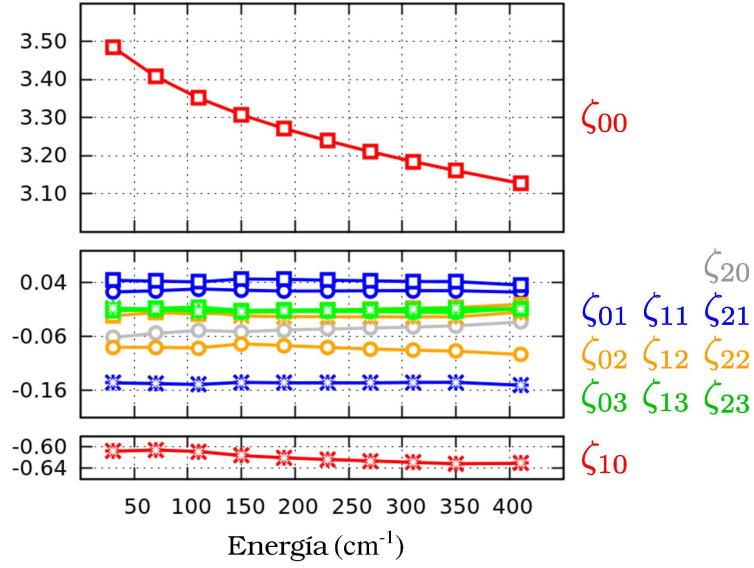


Figura 3.8: Variación de los coeficientes de la expansión de Fourier en función de la energía de colisión ε

(0, 0). Teniendo en cuenta que la ecuación del modelo HWC (3.7) es invariante ante un desplazamiento vertical uniforme de la función de corrugación y que su forma cambia sólo ligeramente con la energía, parece razonable utilizar una ECF promedio para sustituir a la función de corrugación. Así, las componentes de Fourier que permiten reconstruir la CF para el modelo HWC son:

$$\zeta_{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} 3.28(12) & -0.6197(92) & -0.0466(87) & 0.0251(18) \\ 0.0450(73) & -0.1471(29) & -0.0822(53) & -0.0119(69) \\ -0.0209(89) & -0.0112(40) & -0.0098(25) & -0.0096(23) \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

donde los números entre paréntesis se corresponden con el error en las dos últimas cifras (por ejemplo, $3.28(12) = 3.28 \pm 0.12$). De este modo, los valores numéricos de las amplitudes de corrugación son,

$$\zeta_{(001)} = 0.090 \text{ \AA} \quad \zeta_{(\bar{1}10)} = 1.239 \text{ \AA} \quad (3.17)$$

Estos valores son del mismo orden de magnitud que los correspondientes a medidas de corrugación aparente, obtenidas mediante espectroscopia de efecto túnel; por

ejemplo, se han publicado valores de 0.14 \AA [134] y 0.12 \AA [135] para la corrugación en las direcciones $[001]$ y $[\bar{1}10]$ respectivamente.

Potencial de Morse Corrugado (CM)

La descripción de las resonancias de estados ligados observadas en medidas HAS hace necesaria la consideración de un pozo de potencial atractivo dentro del modelo de interacción He-superficie. El modelo de potencial CM para la interacción átomo-superficie fué propuesto originalmente por Armand y Manson [136] y se expresa mediante la siguiente ecuación,

$$V(\mathbf{R}, z) = D \left\{ \frac{1}{\nu_0} e^{-2\alpha[z-z_e-\zeta(\mathbf{R})]} - 2e^{-\alpha(z-z_e)} \right\}. \quad (3.18)$$

Esta ecuación expresa básicamente que el átomo involucrado interacciona con la superficie mediante una forma funcional de tipo Morse y que la dependencia lateral de la interacción queda completamente descrita por una función de corrugación $\zeta(\mathbf{R})$ que sólo afecta a la componente repulsiva. D es la profundidad del pozo (relativa a la energía de los fragmentos separados), α controla la anchura del pozo y ν_0 es el promedio sobre la celda unidad de la exponencial de la función de corrugación,

$$\nu_0 = \frac{1}{S} \iint_{\mathcal{A}} e^{2\alpha\zeta(\mathbf{R})} d\mathbf{R}. \quad (3.19)$$

Esta integral se calcula sobre la superficie de la celda unidad \mathcal{A} de área S . Este modelo de potencial permite el cálculo de estados ligados que deberían corresponderse con los obtenidos mediante experimentos de absorción selectiva; por ejemplo, este modelo ha sido aplicado al sistema He-MgO(001) [115].

En general, el potencial de interacción átomo-superficie puede expresarse como una expansión en serie de Fourier,

$$V(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}}(z) \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) \quad (3.20)$$

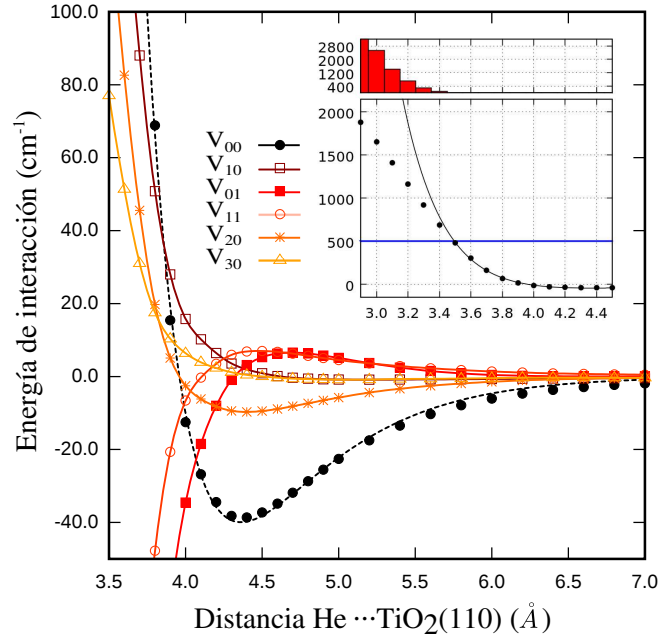


Figura 3.9: Coeficientes de Fourier del potencial de interacción He...TiO₂(110) como función de la distancia vertical del átomo de helio a la superficie. Las líneas sólidas se corresponden con los coeficientes no diagonales $V_{\mathbf{G}} \neq 0$ y han sido trazadas mediante *splines* cúbicos. En el recuadro se muestra la comparación entre la componente $V_{00}(z)$ obtenida por el ajuste a un potencial de Morse (línea punteada) y numéricamente (puntos). Las diferencias se representan mediante barras sólidas.

donde los coeficientes de Fourier $V_{\mathbf{G}}(z)$ pueden calcularse a través de la siguiente expresión,

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{S} \iint_{\mathcal{A}} V(\mathbf{R}, z) \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (3.21)$$

Reemplazando la expresión analítica del potencial (3.18) en la ecuación anterior, se obtiene una forma explícita para cada uno de los coeficientes de Fourier,

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \begin{cases} D \left[e^{-2\alpha(z-z_e)} - 2e^{-\alpha(z-z_e)} \right] & \text{si } \mathbf{G} = (0, 0) \\ D \left(\frac{\nu_{\mathbf{G}}}{\nu_0} \right) e^{-2\alpha(z-z_e)} & \text{si } \mathbf{G} \neq (0, 0) \end{cases} \quad (3.22)$$

donde el término $\nu_{\mathbf{G}}$ se ha definido como,

$$\nu_{\mathbf{G}} = \frac{1}{S} \iint_{\mathcal{A}} e^{2\alpha\zeta(\mathbf{R})} \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (3.23)$$

Las ecuaciones (3.22) muestran que los coeficientes de Fourier del modelo CM

tienen una forma funcional de tipo exponencial simple en función de la distancia vertical z , con la excepción de la componente $\mathbf{G} = (0,0)$, que se comporta como un potencial de tipo Morse en una dimensión. Típicamente, los coeficientes no diagonales son repulsivos y su magnitud disminuye a medida que lo hace $|\mathbf{G}|$. Las componentes de Fourier del potencial de interacción adquieren un significado físico claro al participar en los acoplamientos entre diferentes canales de difracción.

Con la finalidad de establecer un punto de referencia, los coeficientes de Fourier han sido evaluados numéricamente a partir de la ecuación (3.21), utilizando los valores de la energía DFT-PBE calculados en la zona irreducible D_{2h} del plano xy , con tamaños de paso Δx y Δy ,

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{nm} \sum_i^n \sum_j^m V(x_i, y_j, z) \cos\left(\frac{2\pi g_1}{a}x_i + \frac{2\pi g_2}{b}y_j\right) \quad (3.24)$$

de tal forma que se dispone de $n \times m$ puntos (x_i, y_j) sobre la superficie de la celda unidad \mathcal{A} de área $S = (n\Delta x)(m\Delta y)$. En adelante nos referiremos a estos coeficientes como “componentes DFT-PBE”, en el sentido de que permiten reconstruir los puntos DFT-PBE a través de la ecuación (3.22) y representan el comportamiento límite de un buen modelo analítico de potencial.

Ya que los cálculos DFT-PBE fueron realizados considerando una malla irregular en la dirección z , se utilizaron *splines* cúbicos para interpolar estos valores a una malla regular con un tamaño de paso Δz de 0.1 \AA . Los coeficientes de Fourier se evaluaron numéricamente de acuerdo con la ecuación (3.24) para cada valor de z_i . Como puede observarse en esta figura (3.9), el coeficiente $V_{(0,0)}(z)$ se ajusta bastante bien a un potencial de tipo Morse con los siguientes parámetros:

$$D = 38.89(21) \text{ cm}^{-1} \quad \alpha = 1.675(17) \text{ \AA}^{-1} \quad r_e = 4.3643(44) \text{ \AA} \quad (3.25)$$

Sin embargo, como se puede apreciar en el recuadro de la misma figura, su validez se ve comprometida cuando se consideran energías superiores a los 500 cm^{-1} aproximadamente, donde los valores ajustados se alejan gradualmente de los resultados

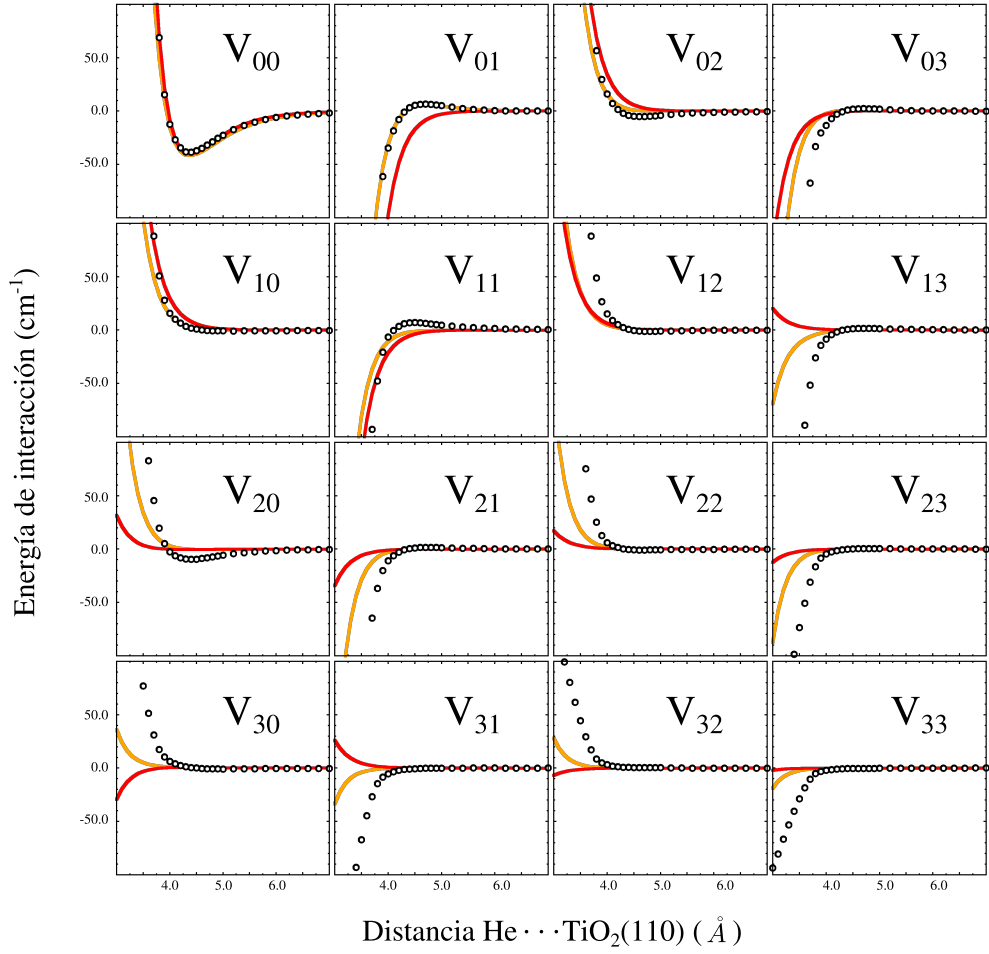


Figura 3.10: Comparación entre las componentes de Fourier calculadas para el modelo de potencial de Morse corrugado (rojo), potencial de Morse 3D (naranja) y las obtenidas numéricamente para la superficie de energía potencial DFT-PBE (puntos).

DFT-PBE. Esto nos ofrece una cota superior de validez en la aproximación. Los coeficientes de mayor orden han sido obtenidos resolviendo numéricamente la ecuación (3.23) a varios valores del vector \mathbf{G} ; ya que se dispone de la forma funcional analítica de la función de corrugación, el proceso de integración es inmediato, obteniéndose los elementos matriciales que son necesarios para el cálculo de las componentes $V_{\mathbf{G}}(\mathbf{G} > 0)$

$$\left\{ \frac{\nu_{\mathbf{G}}}{\nu_0} \right\}_{g_1, g_2} = \begin{pmatrix} 1.000000(00) & -0.6806885(39) & 0.2283732(30) & -0.0049664(28) \\ 0.2041354(68) & -0.15187567(53) & 0.04078806(42) & 0.00959690(52) \\ 0.00285676(63) & -0.00369158(42) & 0.00207244(18) & -0.00214396(06) \\ -0.00259785(60) & 0.00202442(39) & 0.00006461(15) & -0.00089381(03) \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

siendo ν_0 numéricamente equivale a

$$\nu_0 = 2.5036300(33) e^{2\alpha\zeta_{00}}, \quad (3.27)$$

asegurando la normalización correcta de la ecuación (3.18).

En la escala de energías considerada en la figura (3.9), los coeficientes de Fourier para el modelo de potencial CM con $\mathbf{G} > \mathbf{0}$ tienen un comportamiento lejano al esperado según los resultados DFT-PBE, especialmente los coeficientes con valores de g_1 o g_2 mayores a 2; por ejemplo, el coeficiente $V_{(0,3)}(z)$ decrece a medida que z disminuye; sin embargo, el mismo coeficiente, en el marco del modelo CM, sigue una tendencia opuesta. En resumen, este modelo de potencial permitiría predecir propiedades que estén ligadas a una correcta descripción del potencial de interacción hasta segundo orden ($\mathbf{G} \leq \mathbf{2}$) en la expansión de Fourier.

La *anticorrugación* del potencial se refleja cualitativamente en el comportamiento de los coeficientes $V_{(0,1)}(z)$ y $V_{(1,1)}(z)$, asociados a los puntos DFT-PBE (véase la figura 3.9). El valor de estos coeficientes aumenta gradualmente a medida que el átomo de helio se aproxima a la superficie, pasando por cero a una distancia de 4.32 y 4.62 Å respectivamente, e invirtiéndose su signo a menores distancias. Sin embargo, de acuerdo con el modelo CM, el potencial carece de la propiedad de anticorrugación.

Potencial de Morse 3D (3DM)

El modelo de potencial 3DM, tal como se mencionó anteriormente, corresponde a la descripción más detallada de la interacción y básicamente asume que el potencial a cada distancia He-superficie depende de las coordenadas laterales (x, y) del átomo de helio. Además, se considera que esta dependencia puede ser descrita adecuadamente mediante una forma funcional de tipo Morse. Esta forma funcional tiene en cuenta la modulación lateral de la distancia de equilibrio z_e , el factor de anchura α y la profundidad del pozo D_e , inducida por la fuerte corrugación estructural de la

superficie de TiO₂(110), y se expresa mediante la siguiente forma funcional,

$$V(x, y, z) = D(x, y) \left\{ e^{-\alpha(x, y) [z - z_e(x, y)]} - 2e^{-2\alpha(x, y) [z - z_e(x, y)]} \right\}, \quad (3.28)$$

donde todos los parámetros son funciones periódicas, que “heredan” la simetría de la superficie del TiO₂(110) y por lo tanto, admiten una expansión en serie de Fourier, equivalente a la utilizada para la función de corrugación (véase la ecuación 3.14)

$$\zeta(x, y; \epsilon) = \sum_{\mathbf{G} \geq 0}^{(2,3)} P_{\mathbf{G}}(\epsilon) \cos\left(\frac{2\pi g_1}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi g_2}{b}y\right), \quad P = D, \alpha, z_e \quad (3.29)$$

La estrategia que hemos seguido es equivalente a la utilizada para el ajuste de la función de corrugación. En primer lugar, se proyectan los valores del potencial de interacción DFT-PBE sobre una malla equiespaciada en el eje z , mediante interpolación con *splines* cúbicos. En segundo lugar, para cada par (x, y) , los valores del potencial en la dirección z , se ajustan a una forma funcional de tipo Morse mediante el método de reducción de mínimos cuadrados. De este modo, se obtienen unos valores de D , α y z_e para cada (x, y) . La representación gráfica de estos parámetros en función de la posición lateral se muestra en la figura (3.11). En tercer lugar, una vez calculada la modulación lateral de los parámetros D , α y z_e , hemos aumentado gradualmente el número de términos de la expansión (3.29) para realizar el ajuste por reducción de mínimos cuadrados. Se ha encontrado que truncando la serie de Fourier a un número de términos con $\mathbf{G} \leq (2, 3)$, la precisión alcanzada para representar estos parámetros es la adecuada. En la figura (3.11) se comparan las formas funcionales ajustadas con los valores numéricos evaluados a partir de las energías DFT-PBE. Los coeficientes de Fourier obtenidos para representar el parámetro D son los siguientes,

$$D_{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} 54.672(53) & 13.211(77) & 4.615(76) & -1.182(76) \\ -2.228(76) & 4.84(11) & 3.75(11) & 3.22(11) \\ 0.585(76) & 0.36(11) & 0.33(11) & 0.59(11) \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

Este ajuste tiene una desviación cuadrática media de 1.9 cm^{-1} y un error máximo

de 4.1 cm^{-1} . El ajuste ha “capturado” adecuadamente forma del conjunto de datos con una precisión del mismo orden que la proporcionada por los cálculos DFT-PBE (5 cm^{-1}), teniendo en cuenta el BSSE de las energías de interacción DFT.

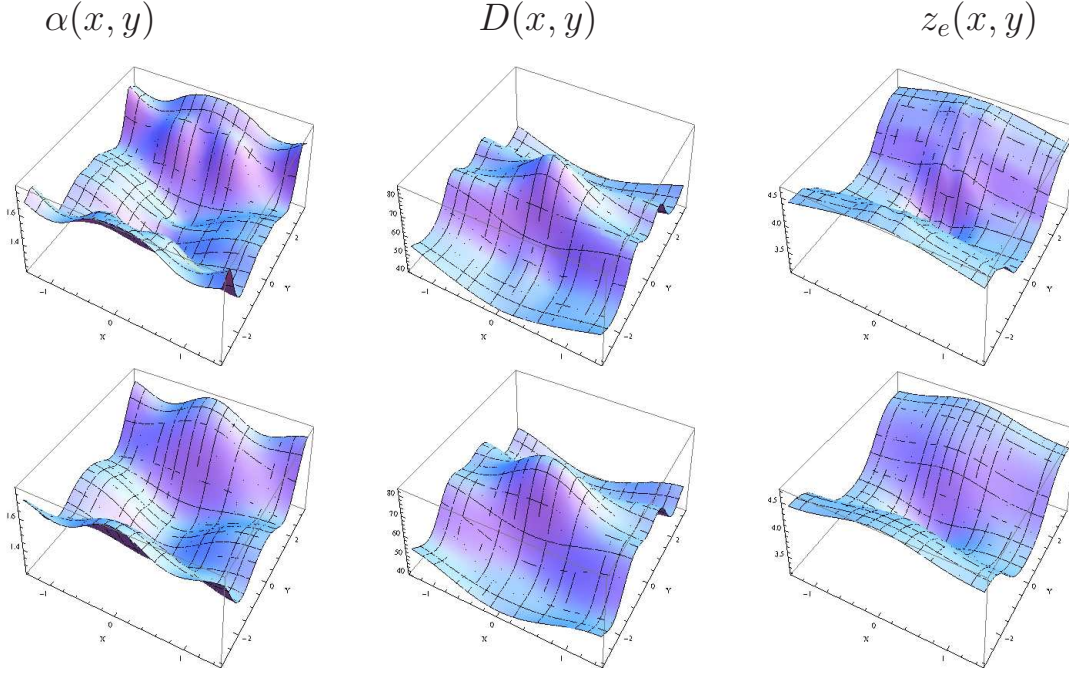


Figura 3.11: Ajustes de Fourier de los parámetros del potencial de 3DM. Los paneles superiores se corresponden con los valores obtenidos directamente a partir de la superficie DFT-PBE.

En cuanto al parámetro relacionado con la anchura del pozo $\alpha(x, y)$, los coeficientes de Fourier obtenidos son los siguientes,

$$\alpha_{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} 1.49242(83) & -0.1689(12) & 0.0624(12) & 0.0168(12) \\ -0.0109(12) & -0.0976(17) & -0.0345(17) & 0.0300(17) \\ 0.0032(12) & -0.0248(17) & 0.0128(17) & -0.0117(17) \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

En este caso la desviación cuadrática media es de 0.04 \AA^{-1} , siendo el error máximo de 0.1 \AA^{-1} . La forma de la superficie se describe adecuadamente a través del ajuste con la excepción de un par de “hombros” localizados en las proximidades de los átomos de oxígeno puente, como puede observarse en la figura (3.11). Esta discrepancia puede considerarse como una imprecisión de los cálculos DFT-PBE, la cual es corregida o suavizada por el ajuste, eliminando así contribuciones no deseadas que podrían

afectar a posteriores cálculos dinámicos.

Finalmente las distancias de equilibrio $z_e(x, y)$ fueron ajustadas siguiendo el mismo procedimiento, obteniéndose los siguientes parámetros,

$$z_{e\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} 4.0740(15) & -0.5690(20) & -0.0900(20) & 0.0086(20) \\ 0.0575(20) & -0.1156(30) & -0.0752(30) & -0.0512(30) \\ -0.0015(21) & -0.0181(30) & -0.0233(30) & -0.0179(30) \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

En este caso, la desviación cuadrática media fué de 0.06 \AA , con un error máximo de 0.2 \AA . El ajuste es adecuado exceptuando una pequeña rugosidad que aparece en las proximidades del átomo Ti(*5f*). De nuevo, éste es un producto de las imprecisiones de los cálculos DFT-PBE, como puede observarse en la figura (3.11).

Como se ha discutido para el caso del modelo CM, se puede evaluar la precisión de la función de potencial propuesta para el modelo 3DM, mediante el cálculo numérico de los coeficientes de Fourier utilizando la ecuación (3.21). Como puede apreciarse en la figura (3.9), en relación a los coeficientes calculados con el modelo CM, los coeficientes con $\mathbf{G} \leq 1$ del modelo 3DM se aproximan más a los obtenidos numéricamente a partir de las energías DFT-PBE, especialmente el coeficiente $V_{01}(z)$. Los coeficientes con $\mathbf{G} \leq 3$ mejoran significativamente, ya que desaparecen las tendencias anómalas con valores grandes de \mathbf{G} .

En resumen, los ajustes realizados son adecuados para describir la interacción entre un átomo de helio y la superficie de TiO₂(110) y su selección sólo depende de la propiedad que se pretenda estudiar; por ejemplo, con objeto de simular un espectro de difracción de átomos de He a altas energías, el modelo HWC es probablemente apropiado. Sin embargo, si la energía de los átomos de He no es muy alta y la parte atractiva del potencial comienza a jugar un papel importante en el proceso, es más conveniente emplear el modelo CM hasta alcanzar la descripción detallada que proporciona el modelo 3DM.

Correcciones dispersivas

Una expresión que permite la estimación del coeficiente c_3 puede ser deducida a partir de la expansión asintótica del promedio lateral para la interacción He@TiO₂(110), suponiendo un modelo de interacción por pares de tipo Lennard-Jones(12,6) (ver apéndice 3.5)

$$V(\mathbf{R}, z) \sim -\frac{\pi}{3ab} \left[\frac{2(c_{6,\text{Ti}} + c_{6,\text{O}})}{h_0} + \frac{c_{6,\text{O}}}{h} \right] \frac{1}{z^3} \quad (3.33)$$

siendo $c_{6,\text{Ti}}$ y $c_{6,\text{O}}$ los coeficientes de dispersión para la interacción He-Ti y He-O respectivamente, a y b , las dimensiones de la celda unidad de la lámina de TiO₂(110), y h_0 y h la separación entre los planos relacionados por simetría de traslación que involucran a los átomos de Ti(5f) y O_b respectivamente. Esta expresión ha sido obtenida suponiendo que no hay desplazamientos atómicos con respecto al volumen del material y que el grosor de la lámina es infinita (véase los detalles en el apéndice 3.5). Esto permite obtener el siguiente valor estimado para el coeficiente c_3^{LJ} en la interacción He@TiO₂(110)

$$c_3^{\text{LJ}} = 13.726 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^{1/3} \text{ \AA} \quad (3.34)$$

Este coeficiente estimado mediante el modelo de interacción por pares debe ser mayor que el que se obtendría en el experimento; esto se debe en gran medida a que las interacciones dispersivas de largo alcance entre el átomo de He y los iones más profundos del material deben estar apantallados por los de la superficie. Este efecto no se tiene en cuenta en el modelo; por lo tanto el coeficiente que se ha obtenido puede considerarse una cota superior.

Para tener en cuenta la corrección dispersiva de tipo c_3 partiendo de nuestros cálculos DFT-PBE, hemos incluido directamente el término dispersivo al modelo de potencial CM. Una desventaja que aparece al incluir esta componente dispersiva en el modelo CM, es que bajo ciertas condiciones la parte atractiva del potencial

entra en competencia con el nuevo término c_3^{LJ} , causando inestabilidades numéricas en el ajuste. Utilizando el valor de c_3^{LJ} como la condición inicial e introduciendo una función de “damping” que asegure la continuidad del potencial, podemos obtener valores realistas para los parámetros involucrados, utilizándose la siguiente forma funcional (en adelante modelo CM+C₃),

$$V(\mathbf{R}, z) = D \left\{ \frac{1}{\nu_0} e^{-2\alpha[z-z_e-\zeta(\mathbf{R})]} - 2e^{-\alpha(z-z_e)} \right\} - f(z; z_0, w) \left(\frac{c_3}{z} \right)^3, \quad (3.35)$$

donde la función de “damping” $f(z; z_0, w)$ viene dada como

$$f(z; z_0, w) := \frac{1}{2} \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{6(z - z_0)}{w} \right] \right\}, \quad (3.36)$$

siendo z_0 el desplazamiento y w su anchura³.

La forma analítica que adoptan las componentes de Fourier para modelo de potencial CM+C₃ es la siguiente

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \begin{cases} D \left[e^{-2\alpha(z-z_e)} - 2e^{-\alpha(z-z_e)} \right] - f(z; z_0, w) \left(\frac{c_3}{z} \right)^3 & \text{si } \mathbf{G} = (0, 0) \\ D \left(\frac{\nu_{\mathbf{G}}}{\nu_0} \right) e^{-2\alpha(z-z_e)} & \text{si } \mathbf{G} \neq (0, 0) \end{cases} \quad (3.37)$$

donde se observa que la corrección de largo alcance sólo afecta la componente para $\mathbf{G} = (0, 0)$.

Como se ha mencionado anteriormente, las aproximaciones convencionales de tipo DFT, tienen problemas para capturar el comportamiento correcto a largo alcance. Sin embargo, los cálculos realizados utilizando métodos *ab-initio* de alto nivel, aplicados sobre modelos de *cluster* de tamaño creciente (ver sección 3.1.2), indican que la región del mínimo de interacción está correctamente descrita por la aproximación DFT-PBE que hemos utilizado, mientras que la curva de potencial decae demasiado rápido hacia cero. Por este motivo, nuestro objetivo al diseñar una función de ajuste es conservar “intacta” la región del mínimo e introducir el término c_3

³El ancho w se ha definido como la distancia entre los dos valores de z para el cual la primera derivada de la función $f(z; z_0, w)$ ha alcanzado el 1 % de su valor máximo.

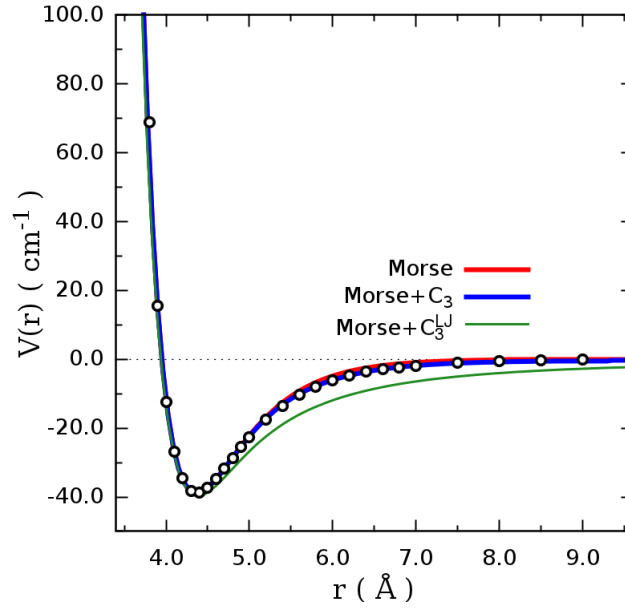


Figura 3.12: Ajustes del promedio lateral de la interacción $\text{He@TiO}_2(110)$ para tres diferentes formas funcionales.

sólo para corregir la parte de largo alcance; es decir, el ajuste del modelo CM (3.25) debe mantenerse.

Para establecer un punto de referencia, hemos obtenido un valor para el coeficiente c_3 mediante un ajuste por mínimos cuadrados de las energías PBE-DFT, manteniendo fijos los valores del potencial CM previamente obtenidos (ver ecuación 3.25). Los valores de w y z_0 para la función de “damping” fueron ajustados de tal forma que no hubiese oscilaciones hasta la segunda derivada del potencial. Los valores obtenidos son los siguientes

$$c_3 = 6.8(16) \text{ (cm}^{-1}\text{)}^{1/3} \text{Å}, \quad w = 3.0, \quad z_0 = r_e + 4 \left(\frac{\ln 2}{\alpha} \right) \quad (3.38)$$

En la figura (3.12) se comparan las componente $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ de los modelo $\text{CM} + C_3$ y CM ($\text{Morse} + C_3$ y Morse respectivamente). Como se puede observar, la inclusión del término c_3 mejora ligeramente el ajuste de las energía DFT a partir de 5.0Å . En la misma figura se muestra el comportamiento obtenido incluyendo el término c_3^{LJ} , correspondiente al esquema de interacción por pares ($\text{Morse} + C_3^{LJ}$). El valor de c_3^{LJ} representa una cota superior para la componente dispersiva y, por lo tanto, se

esperaría que el valor experimental estuviera entre éste y el obtenido a partir del ajuste de las energías DFT-PBE.

Experimentalmente se puede adquirir información de la corrugación de la superficie a partir del análisis de la difracción Bragg de átomos de helio incidentes y de la energía de los estados ligados, asociados al potencial promediado lateralmente, con experimentos de adsorción y desorción selectiva, tal como ha sido publicado para el sistema He@MgO(001) [137]. Sin embargo, según nuestro conocimiento, esta técnica no ha sido utilizada para la superficie de TiO₂(110). Esto permitiría evaluar la calidad del comportamiento asintótico de las correcciones de tipo c_3/z^{-3} mostradas anteriormente. Para los potenciales mostrados en la figura (3.12), se obtienen los siguientes estados ligados:

Morse (cm ⁻¹)	Morse+C ₃ (cm ⁻¹)	Morse+C ₃ ^{LJ} (cm ⁻¹)
-8.93050	-9.36209	-14.82068
		-1.73076
		-0.10299
		-0.00025

Como se puede observar, el número de estados ligados es muy sensible al valor del coeficiente c_3 . En adelante nos referiremos al esquema “Morse+C₃^{LJ}” como el modelo de potencial LAP+C₃^{LJ}.

3.1.2. Modelo de *cluster* saturado con átomos de hidrógeno

Puede esperarse que la fisisorción de un átomo sobre una superficie de un óxido metálico como es el TiO₂ sea un proceso relativamente localizado. De este modo, debería ser posible describir la interacción teniendo en cuenta a unos pocos átomos del sustrato (*cluster*) cuyos enlaces en la frontera son saturados por átomos de hidrógeno. Este es el modelo más sencillo que pone a disposición todas las técni-

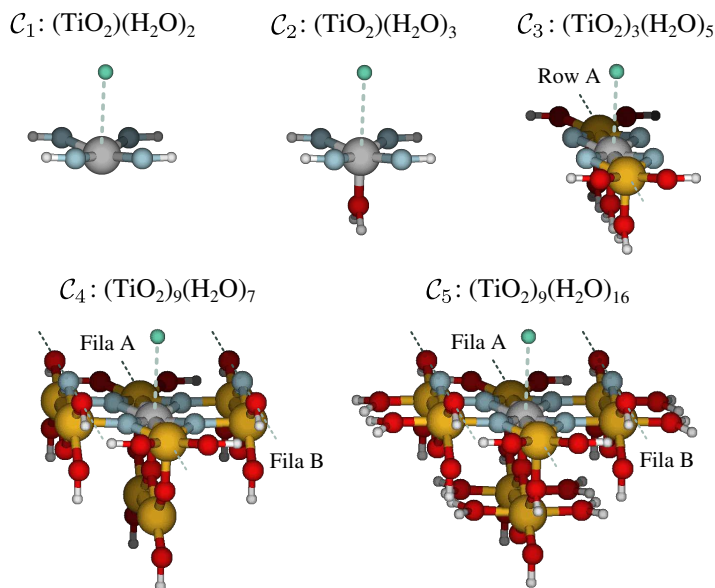


Figura 3.13: Clusters saturados con átomos de hidrógeno para modelizar el sistema $\text{He@TiO}_2(110)$. Las esferas rojas y amarillas representan átomos de titanio y de oxígeno descritos con la base TVAE**. Las esferas en azul claro y gris representan átomos de titanio y de oxígeno descritos con la base ext-TVAE**. Las esferas verdes y blancas se identifican con átomos de helio y de hidrógeno descritos con la base aug-cc-pVTZ.

cas computacionales de química cuántica, en especial las de tipo post-HF, habiendo proporcionado resultados realistas en sistemas aún más complejos como es el constituido por una molécula de oxígeno y una superficie reducida de TiO_2 [138]. En efecto, trabajos previos sobre la adsorción de átomos [139], moléculas (ver, por ejemplo, [140–143]) y agregados metálicos [144] en la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, han mostrado que el modelo de *cluster* saturado funciona bien. Este buen desempeño ha sido atribuido al hecho de que el enlace Ti-O en la superficie tenga un carácter parcial de tipo covalente [145].

Para modelizar la interacción de un átomo de helio con una superficie del $\text{TiO}_2(110)$ hemos construido cinco modelos de *cluster* de tamaño creciente, que satisfacen la relación estequiométrica $(\text{TiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$. Estos se muestran en la figura (3.13) y han sido etiquetados como \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_3 , \mathcal{C}_4 y \mathcal{C}_5 . Los átomos de hidrógeno se han añadido en los átomos de oxígeno de la frontera a 1.0 Å de distancia; además, se han localizado de tal forma que queden dirigidos hacia el átomo de Ti más cercano en el correspondiente sólido periódico.

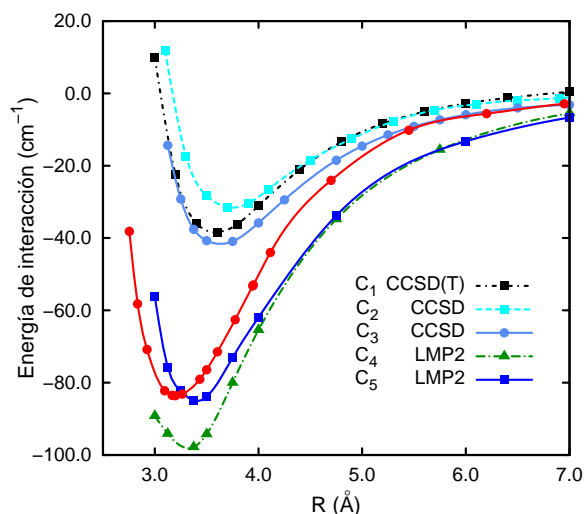


Figura 3.14: Curvas de energía potencial obtenidas a nivel DFT-PBE, incluyendo las condiciones de periodicidad, y a nivel post-HF con los modelos de *cluster* saturados con átomos de hidrógeno.

Del mismo modo que en los cálculos DFT-PBE (ver sección 3.1.1), la geometría de los modelos de *cluster* se ha fijado de acuerdo a los parámetros estructurales de la superficie de TiO₂(110) según las medidas experimentales. Por consiguiente, todas las distancias de enlace son idénticas en ambos casos. Todos los modelos de *cluster* considerados se asocian al grupo de simetría C_{2v} . Los cálculos fueron realizados con el programa MOLPRO. Hemos empleado la base ext-TVAE** que se obtuvo minimizando el BSSE en los cálculos periódicos (ver sección 3.1.1) para describir a los átomos dentro de “la zona de interacción”, mientras que el resto de los átomos de la superficie han quedado descritos con la base TVA E**. Se ha empleado la base base aug-cc-pVTZ para los átomos de helio e hidrógeno.

En la figura (3.14) se compara la PEC obtenida con el funcional DFT-PBE, incluyendo las condiciones de periodicidad (ver sección 3.1.1), con las calculadas con los cinco modelos de *cluster* considerados, utilizando el más alto nivel de la teoría que ha sido posible, sin abandonar la descripción “all electron”. Como se puede observar, estas PECs pueden ser catalogadas en dos grupos: el primer grupo corresponde a los modelos de *cluster* C_1 , C_2 y C_3 , las cuales tienen una profundidad de pozo cercana a los 40 cm⁻¹, y el segundo grupo a los C_4 y C_5 , con una profundidad de pozo de aproximadamente 80 cm⁻¹. Teniendo en cuenta que la geometría molecular en el

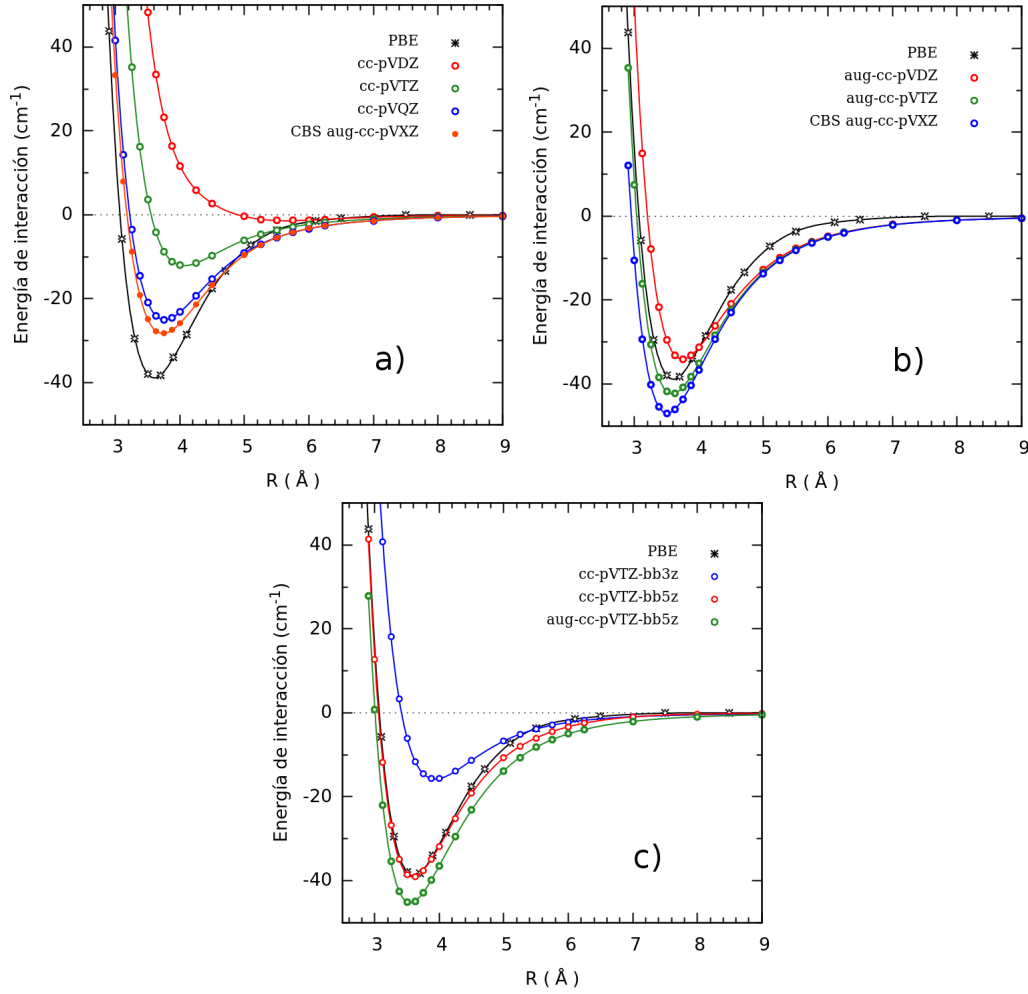


Figura 3.15: Comparación entre las PECs obtenidas a niveles DFT-PBE/ext-TVAE** y CCSD(T) utilizando funciones de base estándar para el *cluster* C_2 . a) Serie cc-pVXZ (X=D, T, Q). b) Serie aug-cc-pVXZ (X=D, T). c) Incluyendo funciones de base centradas en los enlaces. Se han seleccionado las aug-cc-pV3Z y aug-cc-pV5Z de un átomo de hidrógeno, etiquetadas como bb3z y bb5z respectivamente, para definir las funciones centradas en los enlaces. Los resultados CBS se corresponden con la extrapolación al “límite de base infinita” según la expresión $E(x) = E_{\text{CBS}} + Ax^{-3}$.

segundo grupo difiere del primero por la presencia de los átomos de oxígeno puente en la “zona de interacción” definida, se puede inferir que la interacción He-sustrato está fuertemente influenciada no sólo por el átomo de titanio central y sus cuatro átomos de oxígenos vecinos, sino también por los átomos de oxígeno puente más cercanos. De esta forma, al incluir estos últimos en la descripción de la interacción, la energía de adsorción aumenta en un factor de dos. Por otro lado, puede observarse que la PEC obtenida para el *cluster* más grande (C_5) a nivel LMP2 es muy similar a

la calculada con el modelo periódico a nivel DFT-PBE. Sin embargo, su mínimo se desplaza cerca de 0.15 Å hacia una distancia mayor y la energía de interacción decae más rápidamente a cero conforme el átomo de helio se aleja. Esto último pone en evidencia la dificultad de un funcional DFT para describir la componente dispersiva de la interacción. En resumen, la curva obtenida con el modelo periódico a nivel DFT-PBE es reproducida satisfactoriamente con el *cluster* de mayor tamaño a nivel LMP2, indicando la fiabilidad de la PES PBE-DFT.

3.1.2.1. Evaluación de la calidad de la base

Hemos considerado el *cluster* \mathcal{C}_2 como sistema modelo para evaluar la calidad de la base ext-TVAE** (ver sección (3.1.1)) comparando las PEC DFT-PBE con las obtenidas a nivel CCSD(T) con conjuntos de base convencionales. En la figura (3.15), se pueden comparar las PECs calculadas. La base de mayor tamaño que se ha podido considerar es la etiquetada como aug-cc-pVTZ-bb5z y la PEC calculada se ha considerado como la de referencia. Claramente, la serie de bases de tipo cc-pVXZ no es suficiente para “saturar” la interacción. Esto pone de manifiesto la necesidad de incluir funciones difusas mediante el empleo de bases de tipo aug-cc-pVXZ. De este modo, se puede alcanzar una precisión muy buena con la base aug-cc-pVTZ. Al utilizar funciones de enlace, se obtiene una convergencia más rápida, obteniéndose un resultado razonable aún sin incluir funciones difusas en las bases centradas en los átomos. Finalmente se puede concluir que el resultado DFT-PBE/ext-TVAE** es de una calidad similar al obtenido con el método CCSD(T) y la base cc-pVTZ-bb5z, reproduciéndose “fielmente” la posición del mínimo pero no dando una descripción adecuada en la zona de largo alcance al decaer más rápidamente a cero.

3.1.2.2. Partición de las componentes de la energía de interacción

Con la finalidad de comprender mejor el origen de la interacción atractiva He-TiO₂(110) hemos aplicado un método de tipo perturbativo, basado en teoría de perturbaciones adaptada a la Simetría (SAPT), según cómo está implementado en

MOLPRO [49, 146]. Este método permite calcular la energía de interacción entre dos monómeros como una suma de componentes de primer y segundo orden. De esta forma, puede hacerse una partición de la energía como suma de la componente electrostática E_{elst} , de inducción E_{ind} , de dispersión E_{disp} , y sus “contrapartidas” en los términos debidos al intercambio entre electrones localizados en diferentes monómeros (intercambio “repulsivo” $E_{\text{exch-rep}}$, intercambio inductivo $E_{\text{exch-ind}}$ e intercambio dispersivo $E_{\text{exch-disp}}$). Una versión reciente de esta teoría permite emplear los orbitales de Kohn-Sham (KS) de los monómeros [147]. Es importante resaltar que si se utiliza esta versión, se requiere incluir una corrección asintótica para describir adecuadamente la dispersión, al corregir los valores de los potenciales de ionización de los monómeros. El método se conoce con el acrónimo SAPT(DFT).

Recientemente se ha desarrollado un esquema metodológico que permite descomponer la energía obtenida a nivel DFT en sus diferentes contribuciones. A este esquema se le denomina “análisis de descomposición de la energía con orbitales moleculares localizados” (LMO-EDA). En este trabajo, se ha utilizado el esquema de partición LMO-EDA implementado en el paquete de programas GAMESS [36, 148]. De este modo, la energía de interacción DFT puede desglosarse en componente electrostática, de inducción, de intercambio-repulsivo, y de dispersión (de corto rango). A esta última se la define como,

$$E_c^{\text{He}-c} = E_c[\rho_{\text{He}} + \rho_c] - \{E_c[\rho_{\text{He}}] + E_c[\rho_c]\}, \quad (3.39)$$

donde ρ_{He} y ρ_c representan las densidades del átomo de helio y del *cluster* modelo de la superficie $\text{TiO}_2(110)$. A su vez, la suma de componentes SAPT(DFT) de inducción E_{ind} y de intercambio inductivo $E_{\text{exch-ind}}$ puede identificarse con el término de inducción definido dentro del esquema LMO-EDA. Del mismo modo, los términos SAPT(DFT) de dispersión E_{disp} y de intercambio dispersivo $E_{\text{exch-disp}}$ pueden agruparse en una contribución neta de dispersión. Los detalles del esquema LMOEDA puede ser consultados en la referencia [148].

Para desglosar las contribuciones de la energía total de interacción hemos em-

pleado el *cluster* \mathcal{C}_2 y la misma base electrónica que en los cálculos DFT-PBE con el modelo periódico. En el panel izquierdo de la figura (3.16) se muestra la curva de energía potencial SAPT(DFT) junto con la de “referencia”, calculada a nivel CCSD(T) con la base aug-cc-pVTZ-bb5z. Así mismo, hemos representado los potenciales calculados con los funcionales PBE y revPBE. También se ha añadido la corrección semiempírica propuesta por Grimme [108] para dar cuenta de la dispersión en los cálculos revPBE (esquema conocido como revPBE+D2). Se menciona que esta corrección provee un potencial de interacción demasiado atractivo (por un factor mayor de tres) cuando se aplica al resultado DFT-PBE. En el panel derecho de la misma figura, se muestran las componentes de la energía evaluada a $R = 3.5$ Å (la distancia de equilibrio evaluada con el método CCSD(T)).

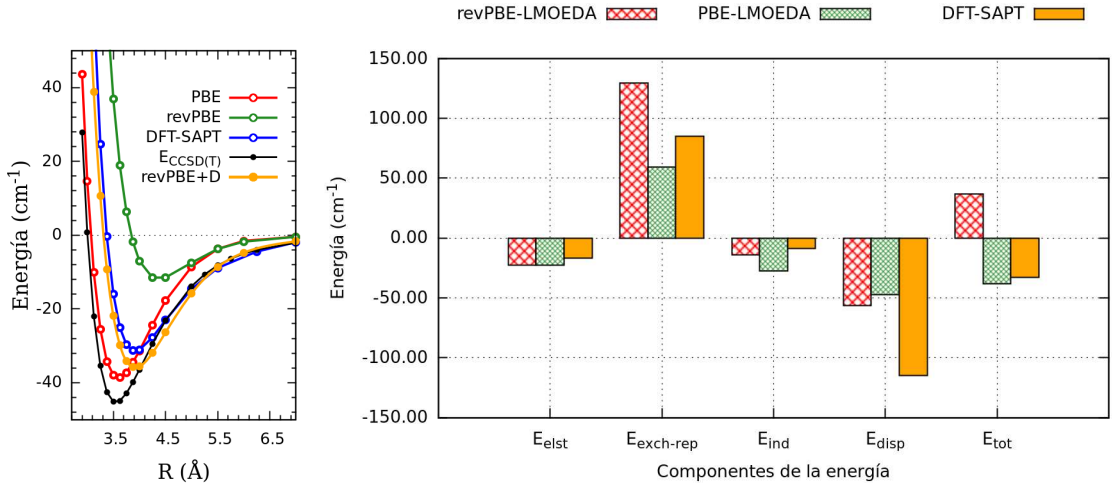


Figura 3.16: Panel izquierdo: Curvas de energía potencial para diversos métodos utilizando la base TVAE**, con excepción de la energía CCSD(T) que ha sido obtenida con la base aug-cc-pVTZ-bb5z. Panel derecho: Descomposición de la energía de interacción (a $R = 3.5$ Å) obtenida con los funcionales PBE y revPBE, de acuerdo con el esquema LMO-EDA, y las calculadas con el método DFT-SAPT(PBE).

A partir del análisis de partición de la energía evaluada a la distancia de equilibrio (panel derecho de la figura 3.16), pueden hacerse las siguientes observaciones:

- De acuerdo con los resultados SAPT(DFT), la principal responsable de la interacción atractiva es la componente de dispersión.
- Dos funcionales DFT (PBE e revPBE) dan cuenta de un 50 % de la energía

de dispersión SAPT(DFT).

- La componente atractiva de inducción es sobre-estimada por el funcional PBE así como la componente repulsiva $E_{\text{exch-rep}}$ es infra-estimada.
- El término repulsivo $E_{\text{exch-rep}}$ evaluado con el funcional revPBE está muy sobre-estimado.

De este modo, puede concluirse que la aproximación PBE provee buenas energías de interacción debido a un efecto de cancelación de errores: la infra-estimación de la energía de dispersión se “compensa” con la infra-estimación de la componente repulsiva $E_{\text{exch-rep}}$. La corrección semiempírica a la dispersión propuesta por Grimme deteriora el resultado DFT-PBE porque la infra-estimación de esta componente está contrabalanceada debido a la deficiencia del funcional de intercambio. A su vez, esta deficiencia está relacionado con el error de autointeracción. El funcional de intercambio PBE revisado (revPBE) corrige parcialmente esta deficiencia, con el resultado de que la inclusión de la corrección semiempírica a la dispersión logra una mejora significativa del potencial de interacción.

3.1.3. Modelo de *cluster* embebido

En esta sección se mostrará un modelo muy robusto que permite incluir efectos de correlación electrónica a nivel post-HF a partir de la solución HF obtenida con un modelo periódico. Implícitamente, se asume que el proceso de adsorción es localizado y, por lo tanto, una vez calculadas las funciones de “Wannier” localizadas en la región de interacción, es posible aplicar todo el abanico de metodologías disponibles para sistemas moleculares. En esta sección se describirán brevemente las funciones de Wannier y luego la estrategia para construir un potencial de *embedding* que da cuenta del entorno periódico. La estrategia está implementada en la interfaz Crystal09-Molpro2010.1 [19] (en lo que sigue interfaz CRYSTAL-MOLPRO). A su vez, esta interfaz es básicamente una versión mejorada y extendida por de Lara-Castells y Mitrushchenkov [19] de la técnica denominada “cluster in solids”, desarrollada

por Stoll y colaboradores [18]. A continuación, se describirá el modo de empleo de la interfaz CRYSTAL-MOLPRO. Posteriormente, se mostrarán las bases teóricas de una mejora incluida en esta tesis que consiste en la representación del potencial de *embedding* mediante un campo de cargas puntuales. Finalmente se presentarán resultados obtenidos para el sistema He-TiO₂(110).

3.1.3.1. Funciones de Bloch y funciones de Wannier

En cálculos moleculares de tipo HF o KS, es muy común el uso de orbitales canónicos para la construcción de funciones de onda polieletrónicas que involucran uno o varios determinantes de Slater. Sin embargo, en el caso de sistemas periódicos, las llamadas funciones de Bloch (BF), no decaen a cero en el límite de distancia infinita, debido a las condiciones periódicas que le han sido impuestas. Debido a ellas, las BFs no son de cuadrado integrables en el espacio real. Es posible construir una representación alternativa basándose en las conocidas funciones localizadas de “Wannier” (WF), las cuales pueden ser obtenidas a través de una transformación unitaria de las BFs [19]. Por lo tanto, para un conjunto de orbitales canónicos, siempre existe un conjunto de WFs asociado al mismo subespacio de las BFs, con el mismo operador de densidad monoelectrónica y energía total. La ventaja de las WF es que son de cuadrado integrables en \mathcal{R}^3 y, por lo tanto, siempre están localizadas en una región finita del espacio. Desafortunadamente, no hay un criterio único para definir las WF, así que, normalmente se trata de conseguir las WF más localizadas, siguiendo algún criterio. En la interfaz aplicada en este trabajo, se emplea como criterio de localización que la suma cuadrática de la autointeracción de los orbitales sea mínima. El método de Foster-Boys está fundamentado sobre este criterio, siendo el más ampliamente utilizado debido a su bajo costo computacional (N^3). Además, esta técnica está disponible en el paquete computacional CRYSTAL [121]. Es necesario resaltar que el criterio de minimización siempre intenta reducir la extensión de los orbitales y por tanto, cuanto más aislante sea el sistema, más fácil será lograr una localización apropiada.

En un sistema periódico el índice asociado a un orbital atómico (AO) está representado como una combinación de: (1) un índice discreto i que enumera a los AOs de los átomos incluidos en una celda unidad y (2) un índice continuo en el espacio recíproco \mathbf{k} que expande la zona de Brillouin. La matriz de Fock cristalina es diagonal en \mathbf{k} . Sin embargo, las integrales que definen esta matriz contienen una integración sobre todo el espacio de Brillouin. Los autovalores de la matriz de Fock como función de \mathbf{k} son las denominadas bandas. Las correspondientes autofunciones $\phi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$ son las BFs, con α enumerando los autovalores discretos (bandas) $\epsilon_\alpha(\mathbf{k})$ para cada \mathbf{k} , y con $u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$ representando una función periódica [19]. Las BFs están bien definidas desde un punto de vista “físico” [19], reflejando la periodicidad del potencial. Ya que las BFs son sólo locales en el espacio recíproco mientras que están deslocalizadas en el espacio real, es difícil emplearlas para describir efectos locales como, por ejemplo, la adsorción de especies atómicas y moleculares en superficies o defectos en sólidos [19]. Para situarse en una perspectiva más “química” es conveniente transformar las BFs a WFs ψ . La transformación puede realizarse para una sola banda [19]:

$$\psi_{\mathbf{n}\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}) \phi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

o para un grupo de bandas

$$\psi_{\mathbf{n}\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\beta} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}) \phi_{\mathbf{k}\beta}(\mathbf{r}) \quad (3.41)$$

siendo $\hat{A}(\mathbf{k})$ una matriz unitaria. De este modo, sustituimos el índice continuo \mathbf{k} asociado a una BF por un índice discreto \mathbf{n} que etiqueta las diferentes celdas unitarias, siendo $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$ el vector de la red asociado a cada celda [19].

Si la banda, o el grupo de bandas, está bien aislado, las WFs que se obtienen tras esta transformación serán bastante compactas aunque podrían no estar aún perfectamente localizadas. Además, la definición de WF es claramente no única, ya que obviamente podemos multiplicar cada BF por un factor de fase arbitrario que

depende de \mathbf{k} . Es importante destacar que esta arbitrariedad es utilizada para producir las WFs con localización máxima [149]. Si el grupo de bandas incluidas en la transformación tiene un carácter atómico bien definido, un procedimiento de localización adecuado producirá funciones análogas a los orbitales atómicos de sistemas moleculares.

3.1.3.2. El potencial de *embedding*

Para un sistema periódico en dos dimensiones en el que ocurre un proceso localizado (por ejemplo un proceso de adsorción o reacción sobre un óxido metálico), se pueden definir tres regiones: **La región activa** \mathcal{A} , compuesta por los átomos que se considera que están involucrados directamente en el proceso y será descrita mediante métodos altamente correlacionados como MP2, CCSD, etc., **la región buffer** \mathcal{B} , compuesta por los átomos que sean necesarios para lograr una representación precisa de la región \mathcal{A} , los cuales se mantienen “congelados” a los orbitales localizados de la solución periódica HF, y la **región periódica infinita** \mathcal{P} , compuesta por el resto de átomos del sistema periódico, los cuales serán sustituidos por el potencial de tipo *embedding*. Esta representación es adecuada sólo si se utilizan orbitales localizados, y no orbitales de tipo Bloch

En este caso se pretende realizar una separación entre los electrones de una región finita dentro de un sistema periódico, donde se supone que ocurre de forma localizada el proceso bajo estudio (*cluster* \mathcal{C}), y los del resto de sistema periódico o ambiente (\mathcal{E}). De este modo, suponemos que la función de onda del sistema se representa como $\Phi = \mathcal{N} \hat{\mathcal{A}}_p [\Phi^{\mathcal{C}} \Phi^{\mathcal{E}}]$ y satisface la restricción de ortogonalidad $\int \Phi^{\mathcal{C}} \Phi^{\mathcal{E}} d\tau = 0$. Omitiendo los detalles, es posible mostrar que el operador efectivo de HF para \mathcal{C} es [19, 150]

$$\begin{aligned} \tilde{F}^{\mathcal{C}}(\mathbf{r}) &= \tilde{h}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^{N_B/2} [2J_j^{\mathcal{C}}(\mathbf{r}) - K_j^{\mathcal{C}}(\mathbf{r})] \\ \tilde{h}(\mathbf{r}) &= h^{\mathcal{C}}(\mathbf{r}) + \sum_{n \in \mathcal{E}} [2J_n^{\mathcal{E}} - K_n^{\mathcal{E}}] - \sum_{m \in \mathcal{E}} \frac{Z_m}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_m|} \end{aligned} \quad (3.42)$$

donde el operador monoelectrónico del *cluster* puede expresarse de la siguiente forma

$$h^{\mathcal{C}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \sum_{n \in \mathcal{C}} \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} \quad (3.43)$$

Los últimos tres términos del operador $\tilde{h}(\mathbf{r})$ expresan el efecto de los núcleos y electrones del ambiente periódico \mathcal{E} sobre los electrones del *cluster* \mathcal{C} y pueden ser agrupados en un operador monoelectrónico, al que en adelante llamaremos “potencial de *embedding*”

$$V_{\text{emb}}^{\mathcal{C}}(\mathbf{r}_1) = \sum_{n \in \mathcal{E}} [2J_n^{\mathcal{E}} - K_j^{\mathcal{E}}] - \sum_{m \in \mathcal{E}} \frac{Z_m}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_m|}, \quad (3.44)$$

entonces el operador de Fock de la ecuación (3.42) puede ser expresado como $\tilde{F}^{\mathcal{C}} = F^{\mathcal{C}} + V_{\text{emb}}^{\mathcal{C}}$ [19]. De esta forma, teniendo a disposición $\tilde{F}^{\mathcal{C}}$ que en adelante llamaremos \tilde{F}^{crys} , el potencial de *embedding* es evaluado como $V_{\text{emb}}^{\mathcal{C}} = \tilde{F}^{\text{crys}} - \tilde{F}^{\mathcal{C}}$.

Este esquema permitirá construir una imagen conceptual de un sólido periódico infinito, como un sistema molecular finito, influenciado por un potencial externo.

3.1.3.3. Interfaz CRYSTAL-MOLPRO

En la figura (3.17) se puede visualizar el diagrama de flujo de la interfaz CRYSTAL-MOLPRO y los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se realiza un cálculo convencional HF utilizando el paquete CRYSTAL para el sistema periódico bajo estudio, con lo cual se obtiene la función de una sola configuración Φ_0 en la base de las BFs $\phi_{\mathbf{k}\beta}(\mathbf{r})$.
2. Los orbitales localizados de Wannier $\psi_{n\alpha}(\mathbf{r})$ son obtenidos a partir de BFs a través del módulo Wannier-Boys del código CRYSTAL (runprop) [151, 152].
3. La interfaz CRYSTAL-MOLPRO utiliza los orbitales de Wannier $\psi_{n\alpha}(\mathbf{r})$ y los prepara en un solo fichero para el módulo “Embed”, el cual se encarga de proyectar estas funciones en la base de orbitales atómicos del *cluster*, otorgando

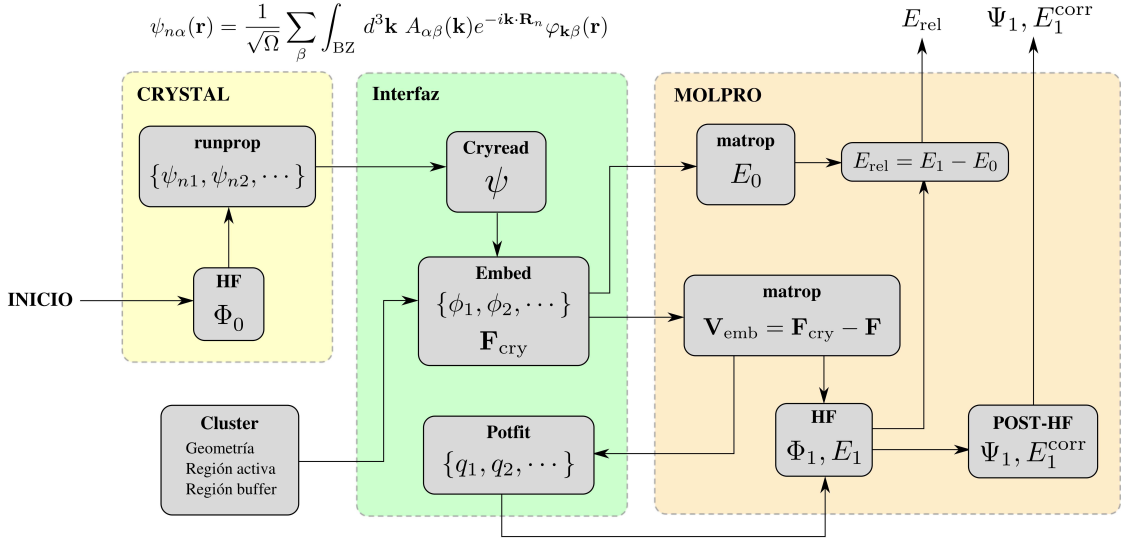


Figura 3.17: Diagrama de flujo para el uso de la interfaz CRYSTAL-MOLPRO

un conjunto de orbitales ocupados y virtuales ϕ_1, ϕ_2, \dots . También se genera la matriz de Fock, para el sistema cristalino en esta base \mathbf{F}_{cry} . Para este paso, es necesario proveer información acerca de la geometría del *cluster*, de la parte activa y de la región “buffer”. Los orbitales que permanecen en la región activa, participarán en los cálculos post-HF posteriores y los de la región buffer serán “congelados” en los pasos subsecuentes. El producto final de esta etapa consiste en la generación de un fichero de entrada para MOLPRO.

4. Dentro del fichero de entrada generado en el paso anterior, se dispone del operador de Fock cristalino en la base de orbitales atómicos $\mathbf{F}_{\alpha\beta}^{\text{cry}}$ y utilizando el conjunto de orbitales ocupados de Wannier, se puede calcular la matriz de densidad para el *cluster* P^C . Esto permite construir el potencial de *embedding* como la diferencia entre las matrices de Fock del sistema cristalino y del *cluster* [19]

$$V_{\alpha\beta}^{\text{emb}} = \mathbf{F}_{\alpha\beta}^{\text{cry}} - \mathbf{F}[P^C] \quad (3.45)$$

5. El potencial monoelectrónico $V_{\alpha\beta}^{\text{emb}}$ es sumado al operador de partícula independiente, y el conjunto de orbitales de core y de la región “buffer” son

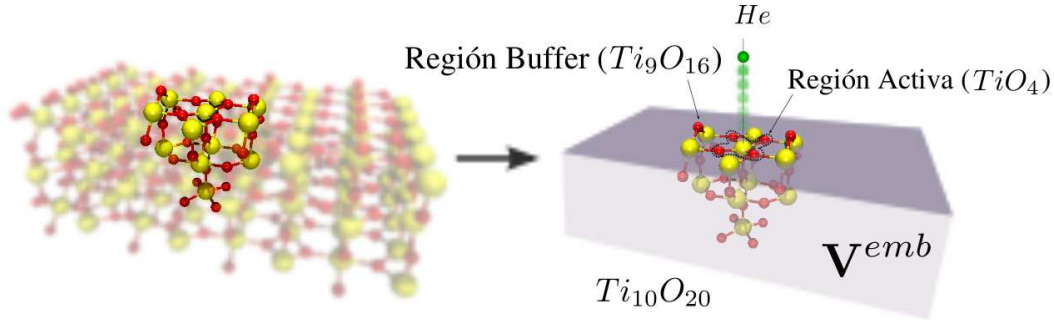


Figura 3.18: Diagrama esquemático del modelo de *cluster* embebido.

congelados. La calidad del potencial de *embedding* y del *cluster* es verificada realizando un cálculo de capa cerrada HF, donde se debería obtener una variación pequeña entre la primera y última iteración en el ciclo SCF (energía de relajación).

6. El último paso consiste en realizar un cálculo post-HF, correlacionando únicamente aquellos orbitales que se encuentran dentro de la región activa.
7. El trabajo desarrollado en esta tesis se ha centrado en el ajuste del potencial de *embedding* a un campo de cargas (Potfit).

Potencial de *embedding* para el sistema $\text{He@TiO}_2(110)$

Los cálculos periódicos han sido realizados con **CRYSTAL**. Se ha utilizado la geometría experimental descrita en la sección (3.1.1) utilizando una supercelda de 3×1 y 15 capas moleculares de grosor, y las funciones de base de Muscat, referidas como TVA^E*. El espacio recíproco fué muestreado utilizando una malla de tipo Monkhorst-Pack con un factor de $IS = 6$. Se ubicó un átomo de helio en cada cara del “slab”, para mantener la máxima simetría. Se utilizaron los valores de 7,7,7,7 y 14 como tolerancias de las integrales (opción TOLINTEG en **CRYSTAL**) y una precisión de la energía de 10^{-9} a.u.

Las bandas de valencia de mayor energía de una superficie de TiO_2 están compuestas por funciones de tipo $2s$ y $2p$ centradas en los átomos de oxígeno mientras

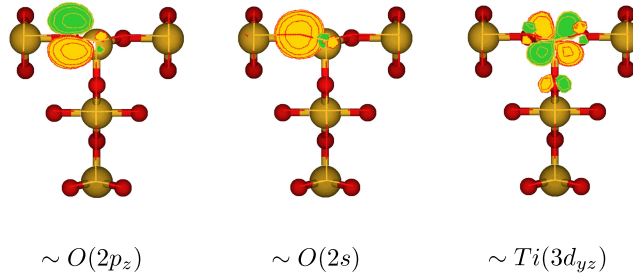


Figura 3.19: Representación gráfica de dos orbitales de Wannier ($O[2p_z], O[2s]$) de las bandas de valencia y un orbital de Wannier ($Ti[3d_{xy}]$) de la banda de conducción, tras haber sido proyectados sobre las funciones de base del *cluster* $Ti_{10}O_{20}$.

que las bandas de conducción de energía más baja están formadas por funciones de tipo $3d$ localizadas en los átomos de titanio. Estas últimas se encuentran en algunas ocasiones mezcladas con otras bandas como, por ejemplo, las de tipo $O(3s, 3p)$ y $He(2s)$. Para desacoplarlas se ha aplicado el procedimiento descrito en [153]. En la figura (3.19) se muestran algunos orbitales de Wannier asociados a las bandas $O(2s, 2p)$ y $Ti(3d)$. Cabe destacar que los orbitales de Wannier no son completamente puros sino que existe hibridación con los orbitales de los átomos vecinos, como por ejemplo el orbital $Ti(3d_{yz})$ representado en la figura (3.19).

La asignación de las bandas se puede hacer mediante la proyección del DOS sobre cada uno de los diferentes tipos de orbitales de los átomos de la celda unidad. Como se puede observar en la figura (3.20), las bandas no se mezclan demasiado y es posible realizar una asignación secuencial de ellas. En orden creciente de energía son: $Ti1s$, $Ti2s$, $O1s$, $Ti2p$, $Ti3s$, $Ti3p$, $O2s$, $He1s$, $O2p$ y $Ti3d$. Las bandas asociadas de tipo $Ti3d$ son virtuales y bajo algunas condiciones pueden mezclarse fuertemente con las bandas de tipo $3p$ del átomo de oxígeno o las bandas $2s$ del átomo de helio. La asignación sirve para establecer el intervalo necesario para la localización de cada grupo de bandas. Así en total se tienen 10 tipos de WF. Estas bandas pueden clasificarse en tres grupos: core, valencia y virtuales. Las bandas de core, están comprendidas por las WF ($Ti1s$, $Ti2s$, $O1s$, $Ti2p$, $Ti3s$, $Ti3p$), las de valencia por ($O2s$, $He1s$, $O2p$) y las virtuales ($Ti3d$).

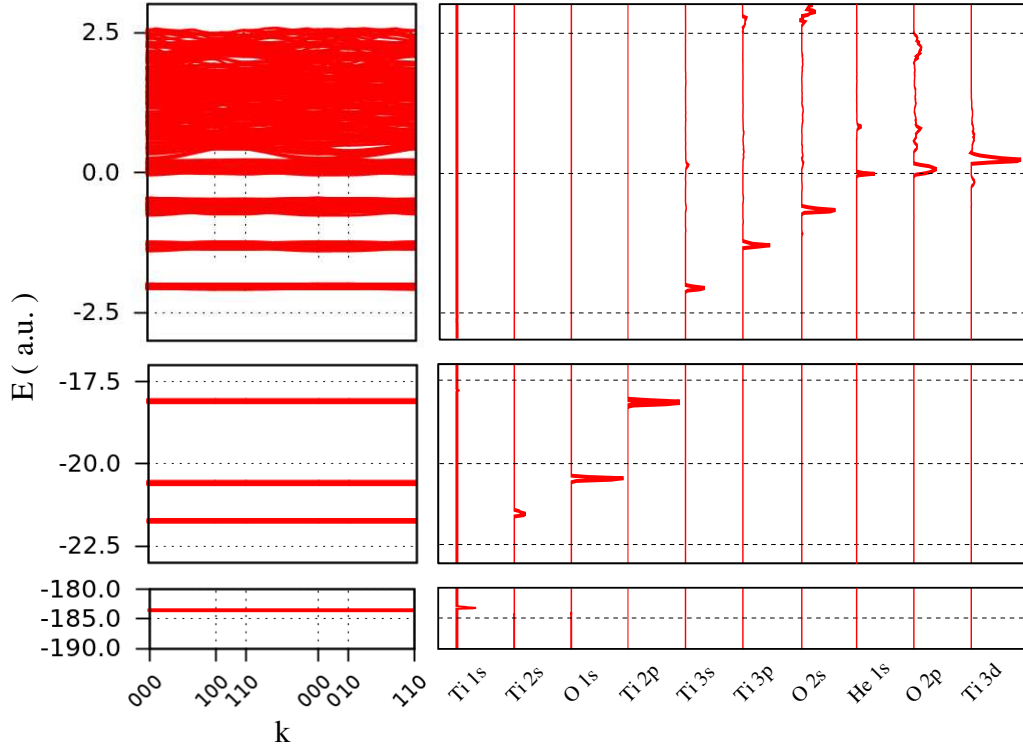
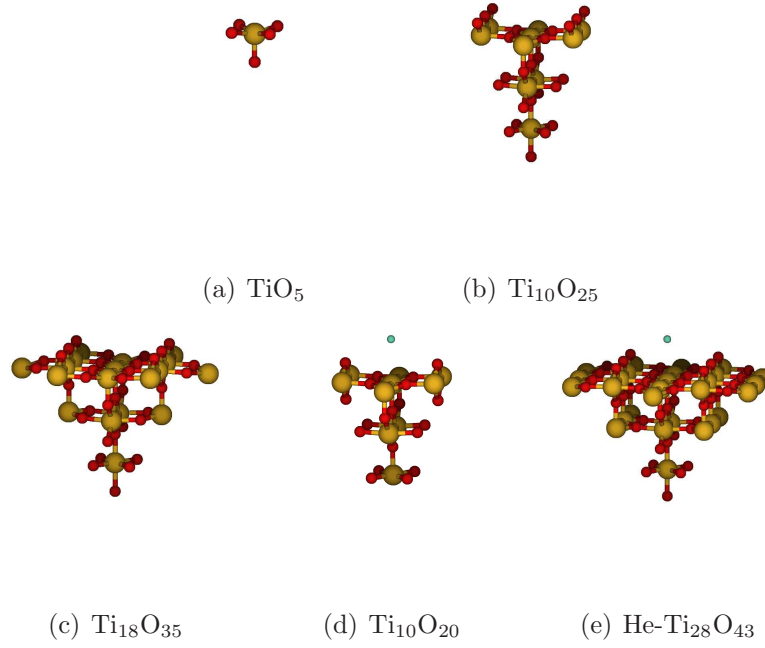


Figura 3.20: Panel izquierdo: Diagrama de bandas del $\text{He@TiO}_2(110)$. Panel derecho: Densidad de estados proyectados sobre las funciones de base atómicas seleccionadas.

Un factor importante es el número de puntos utilizados en el espacio recíproco para localizar las bandas. En el caso de las bandas de core y valencia, es posible utilizar un espacio de Monkhorst-Pack denso ($IS=8$). Sin embargo, para las bandas virtuales, hay que reducirlo hasta encontrar un valor apropiado que permita su adecuada localización (generalmente $IS=4$).

Se han realizado pruebas con diversos modelos de *cluster*, como son los mostrados en la figura (3.21), junto con sus valores de la energía de relajación. Como se puede observar, la energía de relajación disminuye a medida que el tamaño del *cluster* aumenta.

Al agregar un átomo de helio se ha encontrado que la energía de correlación disminuye a medida que el átomo de helio se aleja, siguiendo una forma monótona decreciente. Estos resultados indican que para poder reproducir fielmente el sistema periódico es necesario utilizar un *cluster* con al menos 30 átomos hasta conseguir un valor de la energía de relajación razonable, sin importar la estequiometría del



Cluster	$\Delta E(\text{a.u.})$
(a) TiO ₅	-3.99975939
(b) Ti ₁₀ O ₂₅	-0.00948715
(c) Ti ₁₈ O ₃₅	-0.00215807
(d) He-Ti ₁₀ O ₂₀ R=3.20000 Å	-0.00261062
(e) He-Ti ₂₈ O ₄₃ R=3.20000 Å	-0.00010247

Figura 3.21: Clusters utilizados para representar al sistema TiO₂. El espacio activo TiO₄ ha sido utilizado para los casos a, b y c, y HeTi₂O₈ para los casos d y e.

mismo, pero manteniendo la simetría del grupo C_{2v} .

3.1.3.4. El potencial de *embedding* representado por un campo de cargas puntuales

El potencial de tipo *embedding* \mathbf{U} es un operador monoelectrónico que se expresa en forma matricial sobre el conjunto de funciones de base centradas en las posiciones atómicas del *cluster* \mathcal{C} . En este trabajo asumimos que este potencial puede ser representado como el producido por un campo de cargas puntuales con posiciones fijas en el espacio \mathbf{r}_k pero en principio arbitrarias. Así, cada elemento matricial del

potencial de *embedding* puede ser expresado de la siguiente manera:

$$\sum_{k=1}^N \left\langle \phi_i \left| \frac{-q_k}{|\mathbf{r}_k - r|} \right| \phi_j \right\rangle = U_{ij} \quad \because \quad i, j \in \mathbb{T} = \{1, 2, \dots, N_o\} \quad (3.46)$$

donde ϕ_i y ϕ_j son los orbitales atómicos que constituyen la base electrónica de \mathcal{C} , N es el número total de cargas puntuales, q_k es el valor de la carga k -ésima, y N_o es el número de orbitales asociados a los átomos que se hayan seleccionado para ajustar el potencial. Normalmente se utilizarán los átomos presentes en la región activa.

Se puede suponer que el conjunto de cargas puede ser organizado en M grupos, donde el grupo g -ésimo contiene N_g cargas puntuales relacionadas por simetría. Esto permite reorganizar la ecuación (3.46) de la siguiente forma,

$$\sum_{g=1}^M \sum_{k=1}^{N_g} q_g \left\langle \phi_i \left| \frac{-1}{|\mathbf{r}_k^{(g)} - r|} \right| \phi_j \right\rangle = U_{ij} \quad \because \quad N = \sum_{g=1}^M N_g. \quad (3.47)$$

Además, suponiendo que cada grupo de cargas se desvía ligeramente de un cierto valor nominal q_g^0 , expresado como $q_g := q_g^0 + \Delta q_g$, la ecuación anterior se reexpresa como

$$\sum_{g=1}^M (q_g^0 + \Delta q_g) \sum_{k=1}^{N_g} \left\langle \phi_i \left| \frac{-1}{|\mathbf{r}_k^{(g)} - r|} \right| \phi_j \right\rangle = U_{ij}. \quad (3.48)$$

Introduciendo las siguientes definiciones,

$$V_{ij}^{(g)} := \sum_{k=1}^{N_g} \left\langle \phi_i \left| \frac{-1}{|\mathbf{r}_k^{(g)} - r|} \right| \phi_j \right\rangle \quad \because \quad \Delta U_{ij} := U_{ij} - \sum_{g=1}^M q_g V_{ij}^{(g)} \quad (3.49)$$

donde ΔU_{ij} representa la desviación del potencial de *embedding* con respecto al campo de Madelung⁴. Reemplazando (3.49) en (3.48) se obtiene

$$\sum_{g=1}^M \Delta q_g V_{ij}^{(g)} = \Delta U_{ij}, \quad (3.50)$$

⁴Estrictamente el campo de Madelung se consigue en el límite cuando $M \rightarrow \infty$, sin embargo se está asumiendo implícitamente que M es tan grande que $\sum q_g V_{ij}^{(g)}$ es una buena aproximación.

esta ecuación se puede representar como un sistema de N_t ecuaciones lineales con M coeficientes desconocidos $\Delta q_1, \Delta q_2, \dots, \Delta q_M$ ($N_t > M$). Etiquetando los índices ij colectivamente ($ij \rightarrow I$),

$$\sum_{g=1}^M \Delta q_g V_I^{(g)} = \Delta U_I \quad (3.51)$$

el sistema de ecuaciones lineales puede expresarse en forma matricial

$$\mathbf{V} \Delta \mathbf{q} = \Delta \mathbf{U}. \quad (3.52)$$

Este sistema no tiene solución única, ya que es un sistema sobredeterminado ($N_t > M$). Así, el objetivo es encontrar los coeficientes \mathbf{x} que se ajustan mejor a las ecuaciones, en el sentido de minimizar la diferencia cuadrática de los residuales $S(\Delta \mathbf{q})$,

$$\widehat{\Delta \mathbf{q}} = \arg \min_{\Delta \mathbf{q}} [S(\Delta \mathbf{q})] \quad \therefore \quad S(\Delta \mathbf{q}) = \|\mathbf{V} \Delta \mathbf{q} - \Delta \mathbf{U}\| \quad (3.53)$$

Por lo tanto, como es usual, el mínimo de la función $S(\Delta \mathbf{q})$ aparece en $\widehat{\Delta \mathbf{q}}$, que es, cuando su gradiente se anula

$$\nabla S(\widehat{\Delta \mathbf{q}}) = 2\mathbf{V}^T (\mathbf{V} \widehat{\Delta \mathbf{q}} - \Delta \mathbf{U}) = 0. \quad (3.54)$$

Esto nos reconduce a un problema de mínimos cuadrados,

$$(\mathbf{V}^T \mathbf{V}) \widehat{\Delta \mathbf{q}} = \mathbf{V}^T \Delta \mathbf{U} \quad \implies \quad \widehat{\Delta \mathbf{q}} = (\mathbf{V}^T \mathbf{V})^{-1} \mathbf{V}^T \Delta \mathbf{U}. \quad (3.55)$$

Estas ecuaciones se denominan tradicionalmente “ecuaciones normales” y la solución $\widehat{\Delta \mathbf{q}}$ es ahora única, dado que el sistema está completamente determinado ($\mathbf{V}^T \mathbf{V}$ es una matriz cuadrada de tamaño $M \times M$) y sólo está condicionada a la existencia de la matriz inversa $(\mathbf{V}^T \mathbf{V})^{-1}$.

La resolución de sistemas de ecuaciones (3.55) es un problema conocido como “problema inverso”, donde los parámetros del modelo (valor de las cargas) son ob-

tenidos mediante un conjunto finito de observables (elementos matriciales del potencial de *embedding*). Usualmente, los problemas de inversión están mal condicionados. Concretamente, entre las tres condiciones de un problema “bien planteado” sugeridas por Jacques Hadamard (existencia, unicidad, estabilidad de la solución o soluciones), la condición de estabilidad es a menudo quebrantada, como consecuencia de la dificultad en el cálculo de la matriz inversa involucrada en la resolución de las ecuaciones normales $(\mathbf{V}^T \mathbf{V})^{-1}$.

En efecto, la dificultad para encontrar la solución, radica en que la información contenida dentro del número finito de observaciones, es insuficiente para la reconstrucción completa del modelo. Por lo tanto, es necesario introducir información adicional de manera artificial, dando preferencia a una particularmente conveniente por alguna razón. En nuestro caso en particular, se desearía que la solución satisficiera las cuatro restricciones que enumeramos a continuación:

- (1) Los valores de las cargas no deberían alejarse demasiado de sus valores nominales o lo que es equivalente, la norma del vector $\widehat{\Delta \mathbf{q}}$ debería ser tan pequeña como sea posible

$$\widehat{\Delta \mathbf{q}} = \arg \min_{\Delta \mathbf{q}} (\|\Delta \mathbf{q}\|). \quad (3.56)$$

- (2) Las variaciones de las cargas $\widehat{\Delta \mathbf{q}} = (\widehat{\Delta q_1}, \widehat{\Delta q_2}, \dots, \widehat{\Delta q_M})$ deben converger a cero conforme el grupo g -ésimo se aleja del sitio activo, de tal suerte que se recuperan los valores nominales de las cargas a grandes distancias. Asumiendo que g está directamente relacionado con la distancia del grupo de cargas al centro activo, esta condición se puede expresar como,

$$\widehat{\Delta q_g} \sim 0 \quad \text{cuando} \quad g \rightarrow M. \quad (3.57)$$

- (3) Se debe conservar el valor de la carga total del sistema

$$\sum_{g=1}^M \Delta q_g = 0. \quad (3.58)$$

(4) Se debe conservar el valor del momento dipolar del sistema

$$\sum_{g=1}^M \Delta q_g \sum_{k=1}^{N_g} \mathbf{r}_k^{(g)} = 0 \quad \because \quad \mathbf{r}_k^{(g)} := (x_k^{(g)}, y_k^{(g)}, z_k^{(g)}). \quad (3.59)$$

Cada una de las restricciones anteriores hace necesario el uso de diferentes técnicas. La primera restricción permite acotar las soluciones a las que provean una buena precisión ($\|\mathbf{V}\Delta\mathbf{q} - \Delta\mathbf{U}\|$), con la menor norma del vector solución ($\|\widehat{\Delta\mathbf{q}}\|$). La teoría necesaria para abordar este tipo de problemas se conoce como regularización y, en particular, se ha utilizado el método de regularización de Tikonov [154]

$$(\mathbf{V}^T\mathbf{V} + \lambda^2\mathbf{I}) \widehat{\Delta\mathbf{q}} = \mathbf{V}^T\Delta\mathbf{U}. \quad (3.60)$$

la segunda restricción, es incluida en el modelo mediante la introducción de factores de peso en las ecuaciones normales regularizadas

$$\left[\mathbf{W}(\mathbf{V}^T\mathbf{V}) + \lambda^2\mathbf{I} \right] \widehat{\Delta\mathbf{q}} = \mathbf{W}(\mathbf{V}^T\Delta\mathbf{U}) \quad (3.61)$$

y la últimas dos restricciones, que pueden ser representadas de forma matricial como

$$\mathbf{B}\Delta\mathbf{q} = \mathbf{0} \quad \because \quad \mathbf{B} := \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ \sum x_k^{(1)} & \sum x_k^{(2)} & \cdots & \sum x_k^{(M)} \\ \sum y_k^{(1)} & \sum y_k^{(2)} & \cdots & \sum y_k^{(M)} \\ \sum z_k^{(1)} & \sum z_k^{(2)} & \cdots & \sum z_k^{(M)} \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

son incluidas dentro de la técnica de reducción de mínimos cuadrados mediante restricciones de igualdad. En este trabajo se ha utilizado el método de factorización RQ de las matrices $\left[\mathbf{W}(\mathbf{V}^T\mathbf{V}) + \lambda^2\mathbf{I} \right]$ y \mathbf{B} para conseguir este objetivo (véase la subrutina DGGLSE [155]).

Resultados preliminares: aplicación de la interfaz a la obtención del potencial de interacción $\text{He@TiO}_2(110)$

En una primera fase, hemos utilizado el esquema del ajuste de cargas anteriormente descrito, pero considerando sólo el proceso de regularización y grupos de cargas formando capas eléctricamente neutras con $q_g^0 = 0$. De este modo, el valor de cargas conforme se alejan del sitio activo decaen a cero. Como se ha comentado en la sección (3.1.1), no es posible utilizar las funciones de base ext-TVAE** a nivel HF, debido a los problemas de dependencias lineales que aparecen al aumentar el tamaño de la base. De este modo, hemos realizado estos cálculos utilizando la base TVA E** directamente. Una alternativa posible hubiera sido disminuir en varios ordenes de magnitud el umbral de las tolerancias en el cálculo de las integrales. Sin embargo, el costo computacional se hubiera hecho así inabordable. En definitiva, un factor importante que ha limitado la aplicabilidad del modelo de *cluster embebido* en nuestro caso es que haya que partirse de un cálculo HF con el código CRYSTAL.

La superficie del $\text{TiO}_2(110)$ fué representada mediante una lámina de 9 capas (18 átomos por celda unidad) y su geometría fue optimizada a nivel HF, obteniéndose los parámetros de celda $a = 2.95355$ y $b = 6.50333 \text{ \AA}$. El potencial de *embedding* ha sido calculado como la diferencia entre el operador de Fock del sistema periódico y su equivalente para el *cluster* \mathcal{C} como se ha descrito anteriormente. Se ha seleccionado un *cluster* neutro con la misma estequiometría que la del sistema periódico (Ti_nO_{2n}), específicamente el *cluster* $\text{Ti}_{10}\text{O}_{20}$. La región activa de los cálculos de tipo CC está formada por el átomo de $\text{Ti}(5f)$ y sus primeros átomos de O vecinos (TiO_4). El átomo de He se ha añadido *a posteriori* (ver figura 3.18).

El potencial de *embedding* ha sido ajustado a un campo de 4296 cargas puntuales utilizando las posiciones atómicas de la lámina de TiO_2 periódica. El ajuste se ha realizado sobre los 27 orbitales atómicos del átomo de $\text{Ti}(5f)$ central con un total de 36 parámetros. Posteriormente, el campo de cargas ajustado ha sido utilizado en los cálculos correlacionados incluyendo al átomo de helio para así poder estimar el efecto de la correlación electrónica en la energía de interacción. Esta energía ha sido

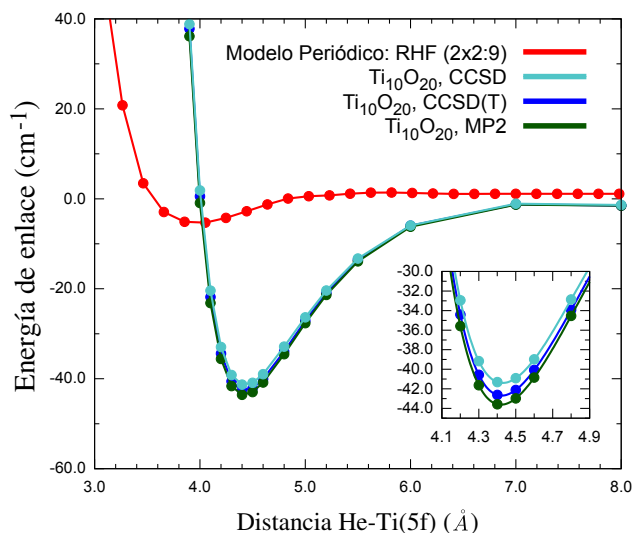


Figura 3.22: Potenciales de interacción obtenidos con el modelo periódico y con el modelo de *cluster embebido*.

corregida por BSSE.

En la figura (3.22) se comparan las curvas de potencial obtenidas con los modelos periódico y de *cluster* embebido. El potencial HF presenta un pequeño mínimo a una distancia He–Ti(5f) de 3.1 Å que desaparece cuando se optimiza la base. Las curvas calculadas con métodos correlacionados (MP2, CCSD, CCSD(T)) tienen un pozo ($\sim 43 \text{ cm}^{-1}$) similar al obtenido con el modelo de *cluster* saturado con átomos de hidrógeno \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_3 , ya que la parte activa que se ha utilizado no incluye a los átomos de oxígeno puente. La energía de correlación calculada a nivel CCSD(T) es de -20.47 cm^{-1} , la cual es muy similar a la obtenida con el modelo de *cluster* de hidrógeno con la base B_0 (-19.43 cm^{-1}). Esto indica que la energía de correlación estimada con ambos modelos es del mismo orden. Sin embargo, la posición del mínimo está desplazado en $\sim 1 \text{ Å}$ hacia la izquierda. Se ha ratificado que este desplazamiento es una consecuencia de la incompletitud de la base. De esta forma, este error debería corregirse paulatinamente a medida que ésta va siendo optimizada.

Resultados preliminares: Método ajuste del potencial de *embedding* a un campo de cargas

Retomando el modelo de ajuste completo hemos utilizado los mismos parámetros anteriormente mencionados, pero utilizando la geometría experimental en una lámina 3×1 de 15 capas atómicas de grosor. De este modo, se han obtenido las funciones de base localizadas de Wannier y su operador de Fock asociado, proyectados sobre la base de orbitales atómicos del *cluster* $\text{Ti}_{10}\text{O}_{20}$.

La estructura geométrica del campo de cargas se ha seleccionado de manera que coincida con las posiciones atómicas del sistema periódico. Este se ha construido con una celda unidad 33×15 y 87 capas de grosor y la geometría experimental (ver sección (3.1.1)). A continuación, se han eliminado las cargas cuyas posiciones coincidían con las de los átomos del *cluster*. Esta configuración ofrece la posibilidad de generar capas radiales con cargas localizadas en un radio máximo de 47.0 \AA (medidos desde el átomo de $\text{Ti}(5f)$ central) tal como se muestra en la figura (3.23). Cada capa radial asociada a un átomo (Ti ó O) y separada por 1.0 \AA de la adyacente, ha sido considerada como un grupo. De esta forma, cada capa ofrecerá una variable a ajustar en el modelo. Así, en el caso específico del *cluster* $\text{He-Ti}_{10}\text{O}_{20}$, se han construido 86 capas de cargas dando lugar a 86 parámetros de ajuste y a 21858 cargas puntuales. Como cargas nominales se han utilizado las cargas promedio de Mulliken obtenidas en el cálculo HF periódico ($\text{Ti} = 2.558 \pm 0.015$, $\text{O} = -1.279 \pm 0.044$).

Los elementos matriciales $V_{ij}^{(g)}$ pueden ser obtenidos calculando directamente las integrales involucradas. Un procedimiento mucho más efectivo consiste en efectuar M cálculos con un programa de estructura electrónica regular (por ejemplo, MOLPRO) y efectuar la diferencia entre el potencial \mathbf{H}_0 con o sin cargas en la región \mathcal{C} . No es necesario “relajar” los orbitales mediante un procedimiento HF o similar ya que al efectuar la diferencia sólo aparece la contribución al potencial del grupo g -ésimo de cargas.

Al resolver la ecuaciones asociadas al ajuste de cargas teniendo en consideración las cuatro restricciones mencionadas (ver ecuaciones (3.56),(3.57),(3.58) y (3.59)),

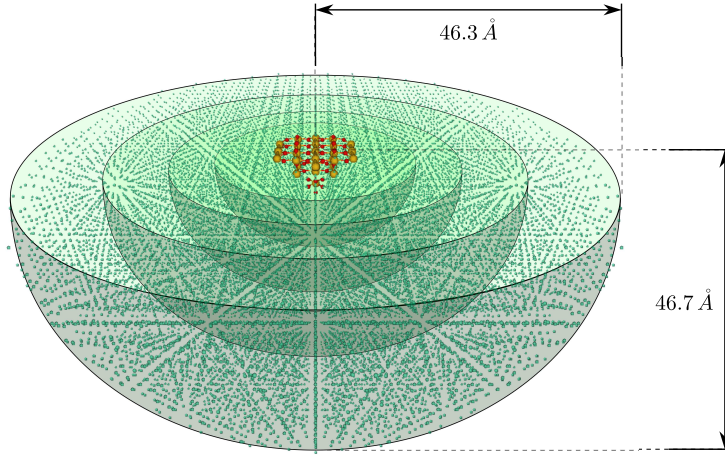


Figura 3.23: Representación esquemática del campo de cargas utilizado para ajustar el potencial de *embedding* rodeando al *cluster* bajo estudio, donde el campo de cargas es construido en un esquema de capas radiales.

sólo quedan dos parámetros libres: 1) el valor del factor de regularización de Tikonov λ y 2) las funciones de peso para cada uno de los grupos de cargas.

La solución del ajuste para el campo de cargas depende completamente de la selección del parámetro de Tikonov y varía notoriamente si λ lo hace. En general, para el caso de que $\lambda \rightarrow \infty$, la ecuación (3.56) se minimizará completamente con un valor muy grande para la norma de la solución $\|\mathbf{q}\|$, expresando una alta sensibilidad a la precisión numérica de las matrices iniciales y se dice que el problema está sobreajustado. Para el caso $\lambda \rightarrow 0$, se retornará a la solución no normalizada, con valores desmedidos para la norma. Así, el objetivo es encontrar un valor de λ apropiado que minimice de manera concertada ambas funciones. Existen varias técnicas para lograr este objetivo, como la llamada “Descomposición en Valores Singulares (DVS)”, o aproximaciones estadísticas, como la de “Validación cruzada” y la de “Máxima verosimilitud restringida” [156]. El método para seleccionar el parámetro de regularización que se ha utilizado en esta tesis está basado en el gráfico de la norma de la solución regularizada contra la correspondiente norma del residual, cuya forma revela una L. La esquina de esta L se corresponde con el valor óptimo del parámetro de regularización. El principal inconveniente de esta técnica es su gran dificultad para obtener la localización exacta de la esquina, ya que depende de la escala con

la que se dibuje.

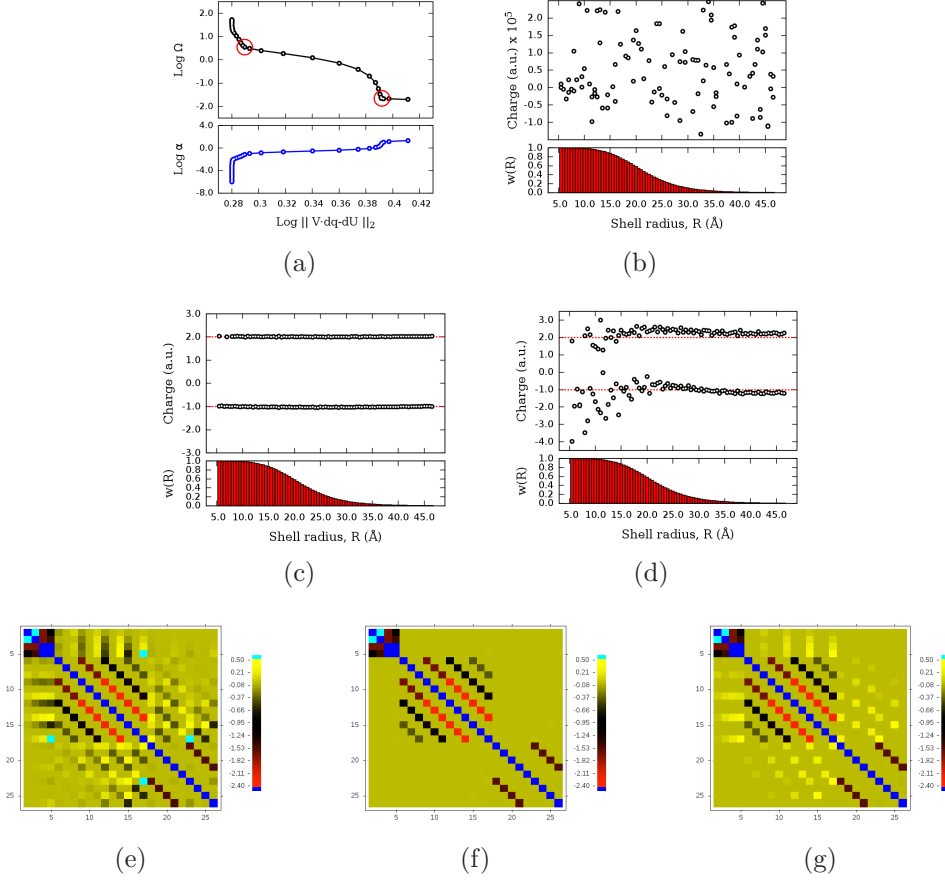


Figura 3.24: (a) Curva-L calculada. El parámetro de regularización α varía desde 10^{-2} , hasta 10^{-5} . La curva se mueve de izquierda a derecha, cuando α aumenta. Los círculos rojos se corresponden con las soluciones estables. (b) Cargas obtenidas sin incluir regularización. (c, f) Cargas obtenidas y su matriz potencial generada con $\alpha = 7.2030$ (sobreajuste, círculo rojo izquierdo en (a)). (d, g) Cargas obtenidas y su matriz potencial generada con $\alpha = 0.0698$ (ajuste óptimo, círculo rojo izquierdo en (a)).

Llamaremos Curva-L al conjunto de puntos dados por la siguiente función paramétrica,

$$L(\lambda) = \left(\|\mathbf{V} \widehat{\Delta \mathbf{q}}(\lambda) - \Delta \mathbf{U}\|^2, \|\widehat{\Delta \mathbf{q}}(\lambda)\|^2 \right) \quad (3.63)$$

donde se ha expresado de manera explícita la dependencia del vector solución con el parámetro de regularización. Con la finalidad de obtener una mayor resolución en

la gráfica de la Curva-L se prefiere utilizar una forma logarítmica

$$L(\lambda) = \left(\|\mathbf{V}\hat{\Delta}\mathbf{q}(\lambda) - \Delta\mathbf{U}\|^2, \log \|\hat{\Delta}\mathbf{q}(\lambda)\|^2 \right) \quad (3.64)$$

En una situación de “sobreajuste” se espera que la norma de la solución sea pequeña, mientras que la norma de los residuales sea grande. Por el contrario, en una situación de “subajuste” la norma de la solución normalmente es grande y la norma de los residuales es pequeña. Así, se debe encontrar un compromiso entre estas dos situaciones patológicas, lo cual se refleja en una esquina del gráfico de la Curva-L. En la figura (3.24), se muestra un caso típico del comportamiento de la curva-L, para el ajuste del potencial de *embedding* proyectado sobre los 27 orbitales atómicos del átomo de Ti(5*f*) central. En el panel (a), se muestra el comportamiento de la curva-L para este sistema. Como se puede observar hay dos puntos marcados en rojo que representan las soluciones estables para el parámetro de Tikonov. La solución de la derecha representa el modelo sobreajustado y correspondería aproximadamente a la solución trivial, donde todas las cargas tienen su valor igual a las cargas de Mulliken del sistema periódico (ver panel c). La solución de la izquierda, por el contrario, representa una solución no trivial, con el mayor compromiso entre la norma de la solución y el error en el ajuste; el valor de las cargas se muestra en el panel (d). Además la solución no regularizada se muestra en el panel (b), que evidentemente da lugar a soluciones absolutamente erróneas, con valores de carga del orden de 10⁵ a.u.. En los paneles (e), (f) y (g) se muestra el potencial de *embedding* obtenido mediante la interfaz CRYSTAL-MOLPRO y el calculado según las dos soluciones extraídas de la curva-L respectivamente. Como se puede observar, la solución óptima en promedio es más parecida a la solución “objetivo”, aunque se sacrifique la precisión de los elementos diagonales en favor de los extradiagonales.

Las funciones de peso, han sido asignadas según la siguiente ecuación de tipo “sigmoide”

$$w(r) = 1 - \left[1 + n^{-\frac{r-b}{a-b}} \right]^{-n}, \quad (3.65)$$

esta función tiene la particularidad de caer más suavemente a cero una vez que ya haya pasado su punto de inflexión, respecto a funciones más usuales como por ejemplo la función $\tanh(r)$. Para el radio máximo utilizado en los grupos de cargas (47.0 \AA), hemos encontrado que los parámetros $a = 20.0$, $b = 15.0$ y $n = 8$ ofrecen el menor error en el ajuste. En los paneles (b), (c) y (d) de la figura (3.24) se muestra el comportamiento de esta función de peso. Puede observarse como la función empieza a decaer a una distancia de $r \sim 10 \text{ \AA}$ del sitio activo, haciéndose cero en las proximidades de $r = 40 \text{ \AA}$.

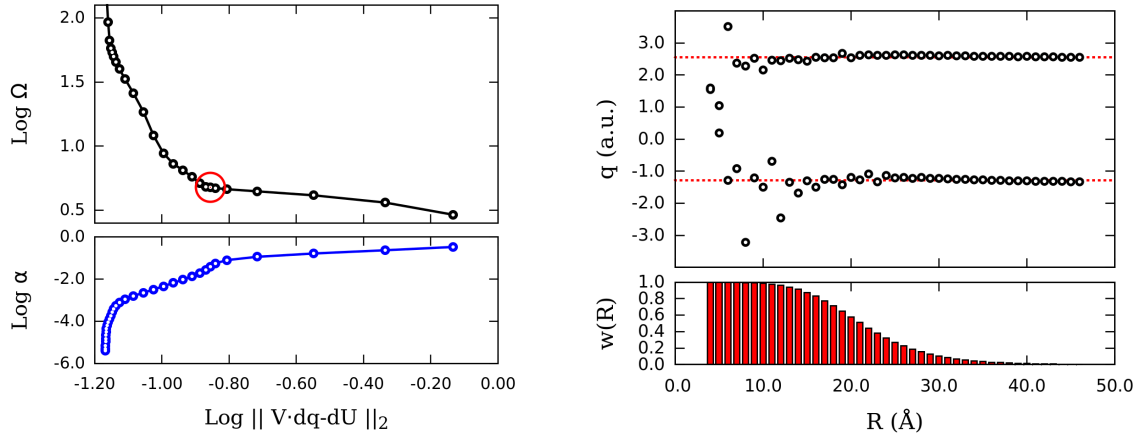


Figura 3.25: Panel izquierdo: Curva-L obtenida para la determinación del parámetro de regularización en el ajuste del potencial de *embedding* proyectado sobre los átomos irreducibles de la zona activa (HeTiO_6) correspondientes al *cluster* $\text{Ti}_{10}\text{O}_{20}$. Panel derecho: Distribución de cargas asociadas al parámetro de regularización óptimo.

En la figura (3.25) se muestran la curva-L y la distribución de cargas obtenidas para el parámetro óptimo de regularización del sistema $\text{Ti}_{10}\text{O}_{20}$. Como se puede observar, la curva-L tiene un punto estable (marcado en rojo). Esto permite obtener una distribución de cargas adecuada, donde las primeras capas presentan desviaciones de sólo ± 1 a.u. de las cargas de Mulliken del sistema periódico. Además, el valor de estas cargas converge suavemente a medida que r aumenta. El número de parámetros ajustados ha sido de 86. Se ha encontrado que el valor del parámetro de Tikonov óptimo es de 0.039098, permitiendo obtener un error cuadrático medio en el ajuste de $2.28 \cdot 10^{-3}$ a.u., con un error máximo de $4.77 \cdot 10^{-2}$ a.u. Esto muestra que el ajuste es completamente satisfactorio. Además, se han realizado pruebas de

validación cruzada que corroboran que este ajuste permite predecir no sólo el potencial sobre los átomos sobre el cual fué ajustado, sino también el de los átomos del resto del *cluster*. En la figura (3.26), se muestra la comparación entre el potencial de *embedding* obtenido por la interfaz CRYSTAL-MOLPRO y el calculado mediante el ajuste de cargas. Como se puede observar, son prácticamente idénticos.

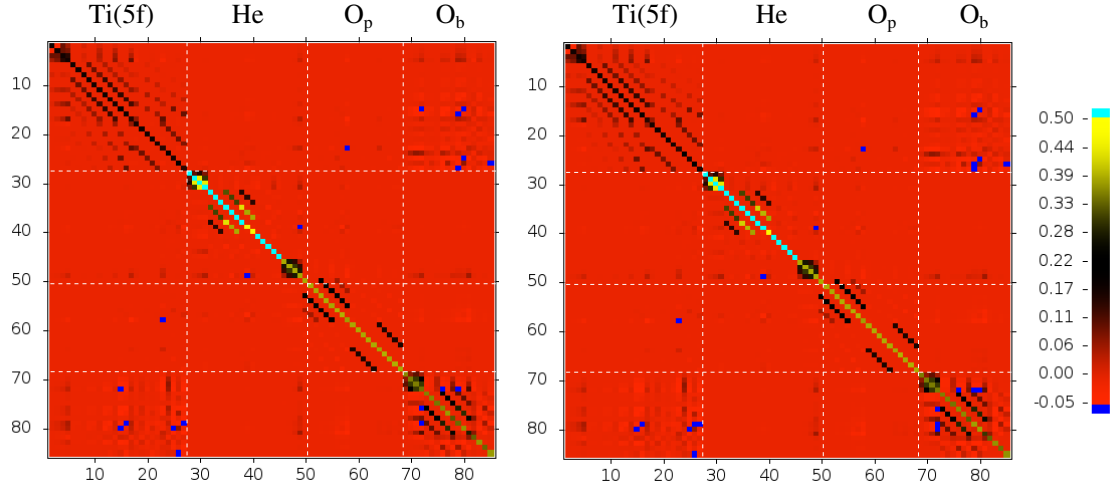


Figura 3.26: Comparación de las matrices de potencial seleccionadas sobre los átomos irreducibles de la región activa. Izquierda: Potencial de *embedding* obtenido desde la interfaz CRYSTAL-MOLPRO. Derecha: Potencial obtenido mediante el ajuste de cargas.

En resumen, en este trabajo se ha logrado reproducir, mediante un campo de cargas puntuales, el potencial generado por el entorno periódico de la superficie de $\text{TiO}_2(110)$.

3.2. Dinámica de agregados de helio con $\text{TiO}_2(110)$

La evolución dinámica de la colisión de una nanogota de helio con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ a $T=0$ K se ha llevado a cabo mediante la aplicación de dos metodologías:

La primera es de tipo mecano-cuántico, se corresponde con una visión hidrodinámica del helio, incluyendo su carácter superfluido a temperaturas muy bajas, y se conoce con el nombre de “Funcional de la densidad dependiente del tiempo” (TDDFT) [13, 157]. Esta metodología se basa en una aproximación de tipo DFT que difiere, sin embargo, de las aproximaciones DFT empleadas en los cálculos de es-

estructura electrónica convencional. Estas últimas se basan en una descripción orbital dentro de la formulación Kohn-Sham [158]. En el método TDDFT no se emplean orbitales y la energía cinética se calcula con su propio funcional de la densidad. Por otro lado, el funcional de la densidad utilizado en la descripción de los átomos de helio ha sido diseñado para reproducir las propiedades experimentales del ^4He líquido [78], mientras que los funcionales empleados en estructura electrónica, como por ejemplo el funcional PBE, han sido contruidos para reproducir como caso límite el caso de un gas de electrones libres.

La segunda se corresponde con la imagen clásica de los átomos de helio como partículas puntuales que se mueven en una superficie de potencial construida en base a la aproximación de BO y la evolución temporal de esos átomos es “gobernada” por las ecuaciones de Newton. Teniendo en cuenta las bajas temperaturas a las que se han llevado a cabo las medidas experimentales ($T < 1$ K), es obvio que es necesario considerar una descripción de tipo mecano-cuántico en que se dé cuenta de las propiedades de superfluidez. Sin embargo, como se discutirá más adelante, la descripción de tipo clásico ofrece una visión complementaria.

3.2.1. Método TDDFT

Dentro de la aproximación del funcional de la densidad, la nanogota de helio a temperatura cero se describe mediante una “función de onda efectiva”: ($\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}$). De este modo, la energía puede expresarse como funcional,

$$E[\Psi] = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \int |\nabla \Psi|^2 d\mathbf{r} + \int \mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(\mathbf{r}), \quad (3.66)$$

donde el término $\mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]$, representa el funcional de la densidad asociada a la energía potencial helio-helio, obtenida mediante un esquema de campo promediado e incluyendo efectos de correlación de corto alcance. $V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}$ es el potencial externo que da cuenta de la interacción entre un átomo de helio y la superficie de $\text{TiO}_2(110)$. Se ha utilizado el funcional de la densidad de *Orsay-Trento*, despreciándose los

términos de contraflujo que están relacionados con excitaciones elementales dentro de la nanogota de helio. Estudios previos llevados a cabo por Mateo *et al.* [83], han mostrado que la incorporación de estos términos tiene efectos menores en la evolución dinámica del sistema y conllevan un gran costo computacional. La forma explícita del funcional $\mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]$ se puede consultar en la referencia [78] y puede ser escrita de forma abreviada como

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho] = & \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) V_{\text{He-He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + \int \mathcal{E}_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{1}{2} m_{\text{He}} \mathbf{v}^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.67)$$

donde $V_{\text{He-He}}$ es el potencial de interacción helio-helio apantallado a cortas distancias. En el segundo término se incluyen efectos de correlación de corto alcance mientras que el último término representa la corriente hidrodinámica. El programa computacional en el que este método está implementado ha sido desarrollado por Martí Pi y colaboradores [83]. Minimizando el funcional $E[\Psi]$ con respecto a variaciones de la función de onda efectiva $\Psi(\mathbf{r})$, se puede deducir la ecuación que debe satisfacer la función de onda asociada al estado fundamental de la nanogota $\Psi(\mathbf{r})_0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \nabla^2 \Psi_0 + \left\{ \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2} \right\} \Psi_0 = \mu \Psi_0 \quad (3.68)$$

donde μ es el potencial químico que asegura la conservación del número de átomos de helio. Por otro lado, las ecuaciones que gobiernan la evolución dinámica del sistema, son obtenidas mediante variaciones de $\Psi(\mathbf{r})$ haciendo uso del principio de mínima acción (ver detalles en [78]), siendo posible demostrar que se llega a una ecuación de tipo Schrödinger dependiente del tiempo,

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \nabla^2 + \frac{\mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.69)$$

Esta ecuación se resuelve numéricamente sobre una malla espacial equiespaciada en coordenadas cartesianas y a tamaños de paso fijos en el tiempo. La selección de

coordenadas cartesianas está motivada por la enorme reducción del costo computacional al evaluar los operadores diferenciales e integrales, permitiendo la explotación de técnicas basadas en la “transformada rápida de Fourier” (FFT), siendo necesario establecer condiciones de contorno periódicas. Estas condiciones de contorno periódicas son convenientes para sistemas como, por ejemplo, el volumen de ^4He líquido. Sin embargo, para sistemas finitos como una nanogota se hace necesario incluir una corrección en la fronteras. Esto es debido a que la evolución dinámica del sistema llevará el “horizonte” de la nanogota de helio a la frontera de la caja de simulación, apareciendo efectos ficticios debidos a la interacción con la caja de simulación contigua. Para evitarlo, se ha incluido una función de aniquilación $\Lambda(r)$ que impide las reflexiones artificiales cuando se alcanza la frontera de la caja. En la práctica, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo modificada sería,

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{i + \Lambda(\mathbf{r})}{\hbar} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \nabla^2 + \frac{\mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.70)$$

Normalmente esta función de aniquilación se selecciona como una función de paso, con la siguiente forma funcional para una coordenada arbitraria s

$$\Lambda(s; \Lambda_0, s_0, a) = \Lambda_0 \left[1 + \tanh \left(\frac{s - s_0}{a} \right) \right] \quad (3.71)$$

siendo necesaria la calibración de los parámetros Λ_0 , s_0 y a . El parámetro Λ_0 representa la fuerza, s_0 el punto de inflexión que se hace coincidir con la frontera de la caja de simulación y a es el ancho de la región de aniquilación.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la estrategia que se ha seguido es la siguiente:

1. **Selección de los parámetros de la simulación.** Se ha utilizado una caja de simulación de dimensiones $200 \times 200 \times 60 \text{ \AA}^3$, con tamaños de paso para cada dirección de $\Delta x = \Delta y = 0.781 \text{ \AA}$ y $\Delta z = 0.469 \text{ \AA}$. La nanogota está compuesta por 300 átomos de helio.
2. **Resolución de la ecuación (3.68), sin considerar el potencial externo $V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}$.** Para ello, se ha utilizado el método de evolución en tiempo ima-

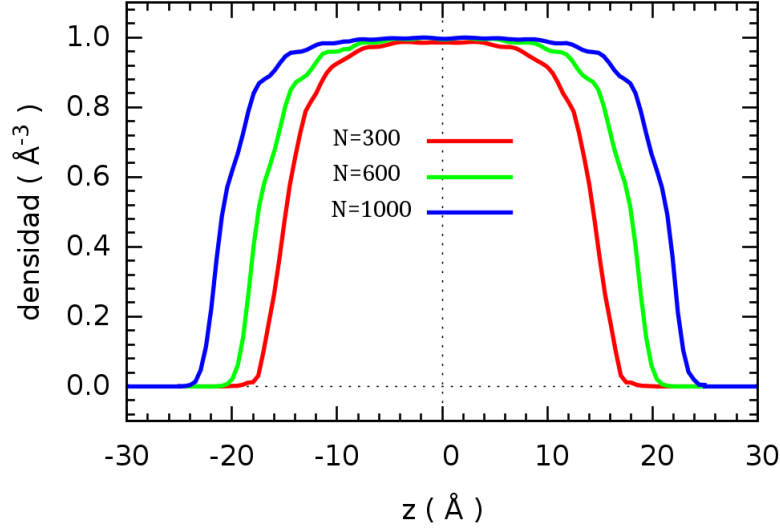


Figura 3.27: Perfil de densidad para tres nanogotas de helio, constituidas por 300, 600 y 1000 átomos de helio respectivamente. Las densidades han sido normalizadas a su valor máximo.

ginario (ver, por ejemplo, [157]). Esto permite obtener la función de densidad $\rho(\mathbf{r})$ para la nanogota a $t = 0$, y de este modo su función de onda asociada $\Psi(r) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}$, estando ambas centradas en $(x, y, z) = (0, 0, 0)$. En la figura (3.27) se pueden apreciar los perfiles de densidad para tres nanogotas con diferente número de átomos, que permiten estimar su tamaño. En esta fase, se ha utilizado la nanogota con 300 átomos de helio y un radio aproximado de 19 Å .

3. Activación del potencial externo y de la función de aniquilación. El centro de masas de la nanogota se sitúa a 27.4 Å de la superficie de TiO₂, activando el potencial externo $V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}$ a esa misma distancia en la dirección negativa del eje z . Posteriormente, se activa la función de aniquilación $\Lambda(\mathbf{r})$ en un plano paralelo a la superficie de TiO₂, localizado en la frontera de la caja de simulación en la dirección positiva del eje z , y en una superficie cilíndrica inscrita dentro de los límites del plano xy de la caja de simulación. Esta función de aniquilación se puede expresar mediante la siguiente ecuación,

$$\Lambda(\rho, z) = \sum_{s=\rho, z} \Lambda_0 \left[1 + \tanh \left(\frac{s - s_0}{a} \right) \right] \quad \therefore \quad \rho = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (3.72)$$

donde se ha asignado un valor de 2.5 al parámetro adimensional Λ_0 y de 90.0, 57.4 y 5 \AA a ρ_0 , z_0 y a respectivamente.

4. **Resolución de la ecuación (3.70).** Se imprime un impulso inicial de 200 m/s a la nanogota de helio, en dirección a la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, de acuerdo con la ecuación

$$\Psi(\mathbf{r}, t = 0) = \Psi_0(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \quad (3.73)$$

donde $\mathbf{k} = (0.0, 0.0, -1.26) \text{ \AA}^{-1}$. Esto hace mover a la gota hacia la superficie, en colisión frontal con ésta. La evolución temporal se obtiene por integración numérica de la ecuación (3.70), utilizando una fórmula en diferencias finitas de 13 puntos para discretizar los operadores diferenciales espaciales (se ha probado con 25 puntos y no se han encontrado diferencias significativas). Por otro lado, se ha empleado el método de Hamming de quinto orden [159] para resolver la ecuación dependiente del tiempo, calculando los primeros cuatro puntos con el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Se ha utilizado un tamaño de paso de 0.0002 ps.

En la metodología TDDFT, la densidad del helio se calcula promediando en una esfera de radio $h = 2.4 \text{ \AA}$. De esta forma, los defectos de homogeneidad (por ejemplo, la corrugación) a escalas inferiores no deberían afectar el resultado, de lo contrario, el cálculo estaría fuera de las asumidas condiciones hidrodinámicas. La corrugación del potencial $^4\text{He-TiO}_2$ a lo largo de las direcciones x e y se encuentra en una escala inferior. Por lo tanto, la inclusión de los efectos asociados a la corrugación de la superficie está más allá de las posibilidades del esquema de campo medio, establecido para el funcional del ^4He . Algunas pruebas preliminares revelaron que al incluir la corrugación, la energía deja de conservarse rápidamente y que la densidad aumentaba de forma desmedida sobre los pozos de potencial del TiO_2 , pudiendo estar reflejando bien la solidificación del helio sobre la superficie o bien un error numérico.

De este modo, por consistencia con la descripción del funcional del helio líqui-

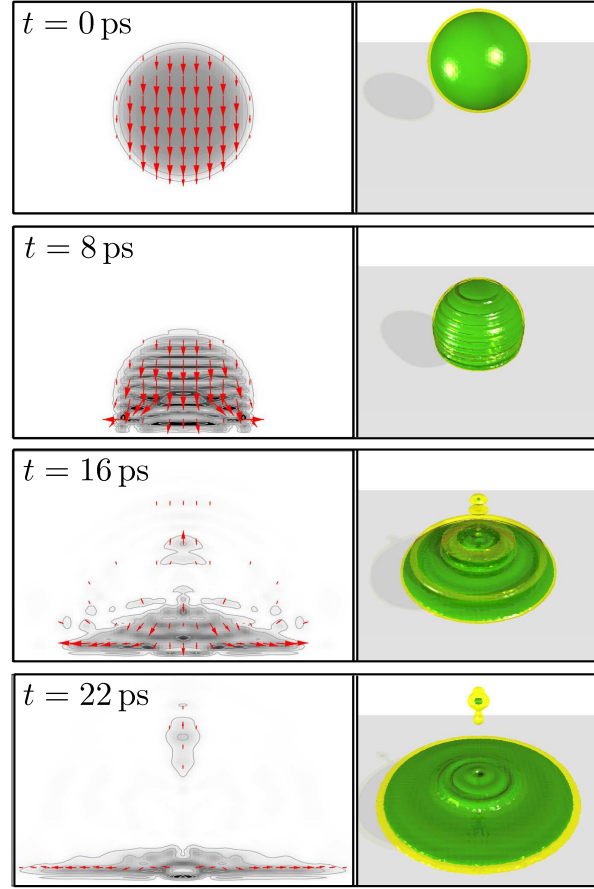


Figura 3.28: Instantáneas que muestran la evolución dinámica de la densidad en el formalismo TDDFT, de la nanogota con 300 átomos de helio, impactando contra la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ a 200 m/s. La superficie está localizada inicialmente a 27.4 \AA del centro de masas de la nanogota. **Paneles a la izquierda:** Diagramas de contorno 2D de la densidad del helio, donde negro representa la densidad más alta. Las flechas en rojo, representan el campo de corriente y tienen tamaño proporcional a la intensidad de la corriente en ese punto. **Paneles a la derecha:** Superficies de iso-densidad, en amarillo la densidad 0.005 \AA^{-3} y en verde 0.01 \AA^{-3} .

do, hemos utilizado el promedio lateral del potencial de interacción He- $\text{TiO}_2(110)$, correspondiente a la componente $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ en el modelo de potencial CM, con los parámetros mostrados en la ecuación (3.25). Este potencial depende únicamente de la coordenada z .

En la figura (3.28) se representa la evolución temporal de la densidad de la gota de ^4He , durante los primeros 22 ps. La deformación de la nanogota debida a la interacción con la superficie de TiO_2 se pone en evidencia en aproximadamente $t = 8$ ps, cuando una onda de presión se propaga en dirección contraria a través de ella.

Aproximadamente a los 10 ps la gota se comienza a esparcir sobre la superficie, con un radio cuadrático medio que crece linealmente con el tiempo a una velocidad de 137.1 m/s (ver panel izquierdo de la figura 3.29). El radio ha sido calculado mediante la siguiente expresión,

$$R(t) = \sqrt{\frac{1}{\int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}} \int (x^2 + y^2) \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}}. \quad (3.74)$$

El factor en el denominador debe incorporarse debido a que la función de densidad deja de estar normalizada cuando se incluye la función de aniquilación. Alrededor de 16 ps, parte de la densidad es expulsada en dirección contraria a la colisión (fracción evaporada) y hasta los 22 ps, la densidad continúa expandiéndose sobre el plano xy , cuando la simulación se da por finalizada, ya que la gota ha alcanzado la frontera de la caja.

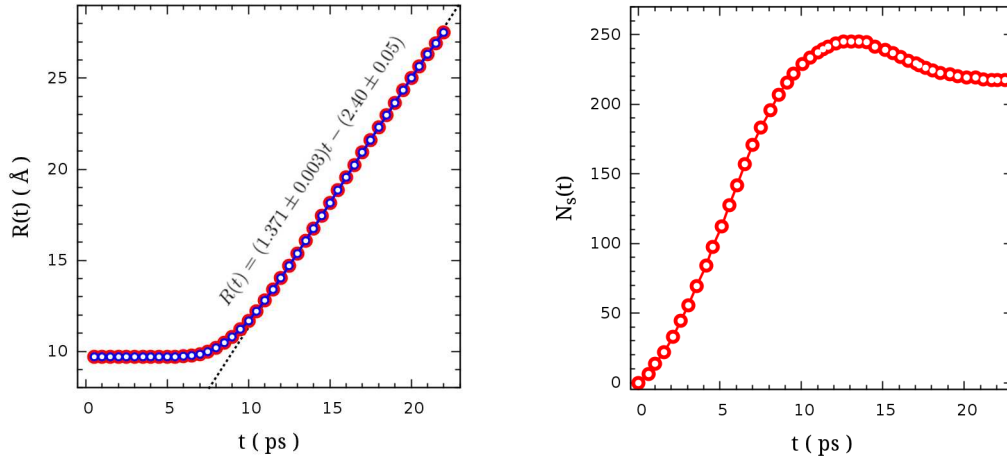


Figura 3.29: Radio cuadrático medio y fracción evaporada en función del tiempo, correspondiente a la simulación mostrada en la figura (3.28). En rojo y azul los resultados obtenidos con el modelo de potencial LAP y LAP+C₃ respectivamente.

La fracción de material evaporado se puede obtener calculando la cantidad de material que ha atravesado un plano S en dirección contraria a la superficie y paralela a ésta, que arbitrariamente se ha localizado a una distancia z de 15 Å del centro de

masas de la nanogota de helio a $t = 0$ ps, mediante la siguiente expresión:

$$\frac{N_s(t)}{N_T} = \int_0^t \int \mathbf{J}(\mathbf{r}, t') \cdot \mathbf{S} dt' \quad \therefore \quad \mathbf{J}(\mathbf{r}, t') = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) \right). \quad (3.75)$$

Como puede observarse en el panel derecho de la figura (3.29) la cantidad de material evaporado debido al impacto con la superficie es aproximadamente del 30 %. Ello corresponde a 90 átomos de helio aproximadamente. También, hemos realizado los cálculos incluyendo la corrección de largo alcance $-C_3^{\text{LJ}}/z^3$ del modelo dieléctrico (véase la ecuación (3.37), coeficiente $\mathbf{G} = \mathbf{0}$) y no se encuentran cambios significativos en el comportamiento del sistema. En la figura (3.29), se muestra la variación del radio en función del tiempo para este caso, obteniéndose el mismo valor para la velocidad de esparcimiento.

Los resultados obtenidos por Giacomazzi y colaboradores [160], para la superficie débilmente atractiva de Cs (no siendo humedecida por el ^4He a temperaturas muy bajas), muestra la formación de una delgada capa precursora, similar a un nodo. El radio de esta primera capa aumenta linealmente con el tiempo durante los primeros pasos del proceso de esparcimiento. Esto también se ha encontrado en estas simulaciones. En nuestro caso, sin embargo, la velocidad de esparcimiento es mucho mayor (138 vs. 50 m/s), debido a la fuerte interacción ejercida por la superficie de TiO_2 y a la alta velocidad inicial proporcionada a la nanogota. Extrapolando el comportamiento de la nanogota de helio por un período de tiempo muy largo, los resultados apuntan a que la gota se convertirá en una delgada capa que cubriría una gran superficie del TiO_2 . Esto es interpretado como el humedecimiento de la superficie y permite caracterizar al TiO_2 como una superficie fuertemente adsorbente.

Por construcción del funcional se asume que la temperatura de la nanogota es de 0 K. La evidencia experimental [161] muestra que las nanogotas formadas se enfrían rápidamente hasta alcanzar una temperatura (0.37 K), que es inferior a la temperatura de transición a la fase superfluida del ^4He (2.17 K). Sin embargo, la superficie contra la cual colisiona la nanogota se encuentra a temperatura ambiente [4]. Se puede esperar que los efectos de temperatura finita no influyan significativamente

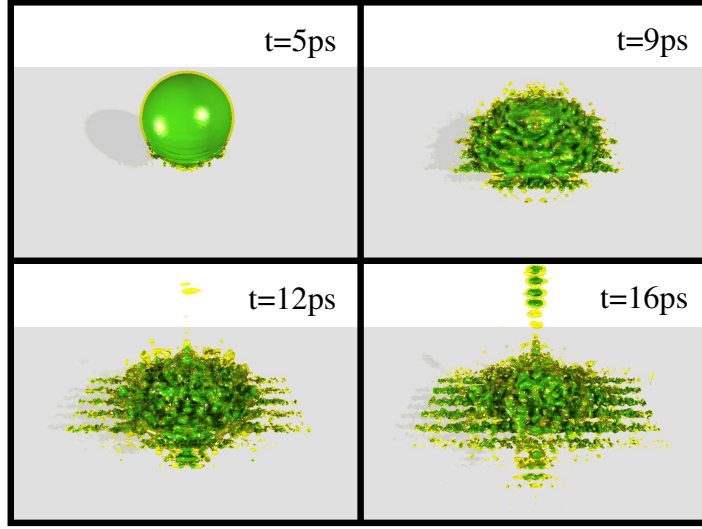


Figura 3.30: Instantáneas que muestran la evolución dinámica de la densidad en el formalismo TDDFT de una nanogota con 300 átomos de helio, colisionando con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ (representada con el modelo potencial CM) a 200 m/s. La superficie está localizada inicialmente a 27.4 \AA del centro de masas de la nanogota. En amarillo se representan las superficies de iso-densidad para 0.005 \AA^{-3} y en verde para 0.01 \AA^{-3} .

en la evolución dinámica de la nanogota que se ha descrito, debido a que la excitación térmica de los modos vibracionales de los átomos de la superficie tiene lugar en la escala de los nanosegundos. No obstante, estos efectos conducirán finalmente a la evaporación de la nanogota de helio durante el proceso de termalización.

En la figura (3.30) se muestra la evolución temporal de la densidad de la gota de ^4He durante los primeros 22 ps, estando la superficie de TiO_2 representada por un potencial de tipo CM (ver ecuación 3.18). Como se ha mencionado anteriormente, el incluir la corrugación de la superficie se escapa de las posibilidades del método TDDFT de manera que la energía deja de conservarse a partir de 7 ps. Sin embargo, es interesante observar cómo la corrugación del potencial hace que el porcentaje de nanogota evaporada aumente, y que la superficie sea humedecida, solamente a través de los canales creados por la existencia de átomos de oxígenos puente en la superficie.

3.2.2. Método de trayectorias clásicas (CT)

El comportamiento dinámico en este modelo está gobernado por las ecuaciones de Newton

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{1}{m_i} \nabla V(\mathbf{r}_i) \quad \therefore \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.76)$$

donde se supone que el potencial es aditivo por pares. En particular, el átomo de helio i -ésimo tendrá asociada la siguiente función de potencial

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N V_{\text{He-He}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + V_{\text{ext}}^{\text{HeTiO}_2}(\mathbf{r}_i) \quad (3.77)$$

donde el primer término del lado derecho de la ecuación representa la interacción con el resto de átomos de helio, y el segundo término la interacción con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$. Para representar la interacción He-He, hemos utilizado el potencial semiempírico de Aziz-Slaman [54], con la siguiente forma explícita

$$V(R) = \epsilon \left[V_b(z) + V_a(z) \right] \quad \therefore \quad z := \frac{R}{R_m}$$

$$V_a(z) = \begin{cases} A_a \left\{ \sin \left[2\pi \left(\frac{z-z_1}{z_2-z_1} \right) - \frac{\pi}{2} \right] + 1 \right\} & \text{si } z_1 \leq z \leq z_2 \\ 0 & \text{si } z < z_1 \quad \text{ó} \quad z > z_2 \end{cases} \quad (3.78)$$

$$V_b(z) = A e^{-\alpha z - \beta z^2} - \left(\frac{C_6}{z^6} + \frac{C_8}{z^8} + \frac{C_{10}}{z^{10}} \right) F(z)$$

$$F(z) = \begin{cases} 2D \left(\frac{D}{z} - 1 \right) \frac{e^{-\left(\frac{D}{z} - 1 \right)^2}}{z^2} & \text{si } z \leq D \\ 0 & \text{si } z > D \end{cases}$$

y su derivada se expresa como,

$$\begin{aligned}
\frac{dV}{dR} &= \frac{\epsilon}{R_m^2} \left[\frac{dV_b}{dz} + \frac{dV_a}{dz} \right] \quad \therefore \quad z := \frac{R}{R_m} \\
\frac{dV_a}{dz} &= \begin{cases} \frac{2\pi A_a}{z_2 - z_1} \cos \left[2\pi \left(\frac{z - z_1}{z_2 - z_1} \right) - \frac{\pi}{2} \right] & \text{si } z_1 \leq z \leq z_2 \\ 0 & \text{si } z < z_1 \quad \text{ó} \quad z > z_2 \end{cases} \\
\frac{dV_b}{dz} &= -A(\alpha + 2\beta z)e^{-\alpha z - \beta z^2} \\
&\quad - \left(\frac{6c_6}{z^7} + \frac{8c_8}{z^9} + \frac{10c_{10}}{z^{11}} \right) F(z) \\
&\quad - \left(\frac{c_6}{z^6} + \frac{c_8}{z^8} + \frac{c_{10}}{z^{10}} \right) \frac{dF}{dz} \\
F(z) &= \begin{cases} 2D \left(\frac{D}{z} - 1 \right) \frac{e^{-\left(\frac{D}{z} - 1\right)^2}}{z^2} & \text{si } z \leq D \\ 0 & \text{si } z > D \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.79}$$

Los parámetros utilizados han sido los siguientes

$\epsilon =$	10.97	$c_8 =$	0.41308398
$R_m =$	2.9695	$c_{10} =$	0.17060159
$A =$	189635.353	$D =$	1.4088
$\alpha =$	10.70203539	$A_a =$	0.0026
$\beta =$	1.90740649	$\zeta_1 =$	1.003535949
$c_6 =$	1.34687065	$\zeta_2 =$	1.454790369

Para dar cuenta de la interacción He-TiO₂(110) hemos empleado los modelos de potencial descritos en la sección 3.1.1.1. Las ecuaciones (3.76) han sido resueltas por integración numérica mediante el empleo de los siguientes propagadores: (1) *velocity-Verlet*, (2) *Beeman predictor-corrector*, y (3) *Beeman predictor-corrector* con la actualización de velocidades obtenida con el método de *Adams-Multon*. En todos los casos, al utilizar un paso de tiempo $dt = 0.001$ ps, la energía se conserva y el resultado obtenido es numéricamente equivalente sin importar qué propagador haya sido seleccionado. Los resultados que presentaremos a continuación han sido obtenidos con el método *velocity-Verlet* ya que es el que involucra un menor costo

computacional. Su pseudocódigo es el siguiente

1	Para $t = 0$ Hasta t_{\max} Hacer
2	$x = x + v \, dt + 0.5 \, a \, dt^2$
3	$a_0 = a$
4	calcularFuerzas() // $a = -(1/m)dV/dx$
5	$v = v + 0.5 \, (a_0 + a) \, dt$
6	Fin Para

En todo momento, la conservación de la energía es vigilada utilizando el coeficiente $c_i = (E_i - \bar{E}_i)/E_i$, donde E_i es la desviación media de la energía para el paso de tiempo i -ésimo y \bar{E}_i es la energía media del sistema en lo que va transcurrido de la simulación [162]. Normalmente el valor crítico aceptado es $c_i \leq 10^{-4}$ y en las simulaciones que hemos realizado siempre se ha mantenido por debajo de 10^{-6} .

Las posiciones iniciales fueron asignadas a partir de la densidad de las nanogotas de helio aisladas, calculadas con la aproximación DFT (descrita en la sección 3.2.1). Estas densidades fueron muestreadas empleando el algoritmo de “caminantes aleatorios de Metrópolis”, permitiendo obtener una serie de N puntos tridimensionales aleatorios ($\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, $i = 1, 2, \dots, N$), cuyo histograma es una aproximación a la función $\rho(\mathbf{r})$. N representa el número átomos que componen la nanogota de helio. Debido a que los vectores \mathbf{r}_i pretenden representar la posición de átomos de helio descritos clásicamente, no se han incluido los que implican distancias entre los átomos de helio menores a 3 \AA (mínimo del potencial). Esto debe hacerse así porque la barrera repulsiva causa que la energía del sistema aumente de forma desmedida, comprometiendo la estabilidad de la nanogota de helio.

Las velocidades iniciales fueron seleccionadas mediante un proceso de termalización, debido a que es complicado acertar con un conjunto de velocidades iniciales que hagan de la gota de He un sistema molecular estable, incluso utilizando una distribución de tipo Maxwell-Boltzman como en cálculos convencionales. De este modo, una vez seleccionadas las posiciones iniciales tal como se ha descrito anteriormente, se han asignado velocidades nulas para todas las partículas y, posteriormente, se ha utilizado el termostato de Berendsen [163] para conseguir una configuración estable.

En el termostato de Berendsen, las velocidades se escalan con un factor λ_i en

cada paso de tiempo, empleando las siguientes ecuaciones,

$$T_i = \frac{1}{k_b} \left\langle \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 \right\rangle \quad (3.80)$$

$$\mathbf{v}_{i+1} = \lambda \mathbf{v}_i, \quad \lambda_i = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T}{T_i} - 1 \right)}$$

donde T_i es la temperatura en el instante de tiempo i -ésimo, que ha sido calculada como el promedio de la energía cinética, (k_b es la constante de Boltzman). Este método proporciona un crecimiento exponencial de la temperatura desde $T_0 = 0$ K (debido a que las velocidades iniciales son nulas) hasta la temperatura deseada T . Este crecimiento exponencial es controlado por el parámetro τ , de tal forma que para valores altos de τ se alcanza más rápidamente la temperatura deseada T . Así los parámetros T y τ se seleccionan de tal forma que se asegure la estabilidad de la nanogota. Esto se ha evaluado permitiendo una evolución libre durante 600 ps una vez que se ha alcanzado la temperatura T y se ha desconectado el termostato. Si pasado este tiempo la nanogota se mantiene unida, se considera estable al sistema y se procede al resto de la simulación. Hemos encontrado que en todos los casos, una temperatura de 0.1 K y un valor de $\tau = 1.0$, con un paso de tiempo $dt=0.04$ ps, aseguran la estabilidad de la gota. Estos son los parámetros que se han utilizado para obtener los resultados que presentamos a continuación. Teniendo en cuenta todo lo mencionado, nuestra estrategia se puede resumir como sigue:

1. **Selección de las condiciones iniciales:** Sin considerar el potencial externo He-TiO₂, las posiciones iniciales se han seleccionado a partir de la función de densidad $\rho(\mathbf{r})$ en correspondencia con su número de partículas (ver figura 3.27), haciendo coincidir el centro de masas con el origen del sistema de coordenadas. Las velocidades iniciales son obtenidas a través del proceso de termalización descrito anteriormente.
2. **Activación del potencial $V_{\text{ext}}^{\text{HeTiO}_2}(\mathbf{r})$:** El potencial externo $V_{\text{ext}}^{\text{HeTiO}_2}(\mathbf{r})$ es activado, estableciendo su origen a 25 Å del centro de masas de la nanogota

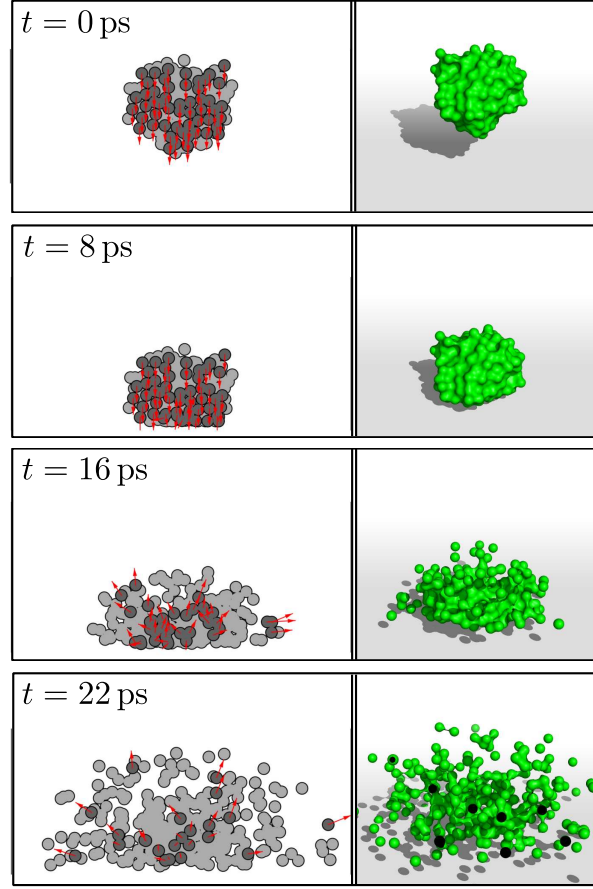


Figura 3.31: Instantáneas mostrando la evolución dinámica de la nanogota con 300 átomos de ^4He impactando con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ a 200 m/s. La superficie se ha localizado inicialmente a 25 Å del centro de masas de la nanogota. **Panel izquierdo:** En gris oscuro, se muestran los átomos de He con $-1.5 < z < 1.5 \text{ Å}$. Las flechas rojas representan un vector proporcional a su velocidad. En gris claro se muestra el resto de los átomos de He proyectados sobre el plano $x = 0$. **Panel derecho:** Imagen 3D de la nanogota durante el proceso de colisión. En todos los casos se ha utilizado el radio de van der Waals para representar el tamaño de los átomos.

de helio, en la dirección negativa del eje z . Así, la posición del $\text{Ti}(5f)$ se corresponde de forma efectiva con las coordenadas $\mathbf{r} = (0, 0, -25) \text{ Å}$.

3. **Evolución dinámica del sistema:** Se imprime un impulso de 200 m/s a la nanogota, sumándose este valor a la componente z en dirección a la superficie de TiO_2 para cada uno de los átomos de helio. Se deja evolucionar libremente al sistema empleando el propagador “velocity-Verlet” a un paso de tiempo fijo ($dt = 0.01 \text{ ps}$), hasta que ocurre el proceso de colisión.

En la figura (3.31) se puede observar una de las 88 trayectorias que hemos obtenido, utilizando el modelo LAP para el potencial He-TiO₂. Comparando estos resultados con los obtenidos con el método TDDFT (ver figura 3.28), se puede apreciar que hasta los 16 ps el comportamiento del sistema es muy similar. A los 8 ps los primeros átomos de He que han alcanzado la superficie retroceden, comprimiendo la gota. Esto se puede identificar con la onda de choque que se propaga en dirección contraria a través de la gota en los cálculos TDDFT (véase la instantánea a 8 ps en la figura 3.28). Hasta los primeros 16 ps la gota se ha expandido sobre el plano xy y los átomos en retroceso (onda de choque) han alcanzado los límites de la nanogota, logrando una presión máxima en su centro. A partir de ese momento, los cálculos de trayectorias clásicas y los basados en el formalismo TDDFT proveen una imagen completamente distinta. De este modo, los cálculos de trayectorias clásicas predicen la desintegración completa del agregado tras el impacto, mientras que los de tipo TDDFT revelan el humedecimiento de la superficie con una pequeña fracción de material reflejado.

Esto pone de manifiesto que las primeras fases del proceso dinámico están determinadas por la pared repulsiva del potencial He-TiO₂ y la última fase del proceso, por la correlación de corto alcance He-He (un efecto puramente cuántico en que hay que tener en cuenta la deslocalización nuclear). Ya que esta última se encuentra en la descripción TDDFT, los átomos de helio se mantienen unidos tras el impacto, contrariamente al caso de emplear trayectorias clásicas. A su vez, estos resultados hacen evidente la necesidad de emplear una descripción de tipo cuántico.

La fracción de átomos evaporados, en el instante de tiempo t , se puede definir como

$$\frac{N_e(t)}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \begin{cases} 1 & \text{si } z_i > 10 \\ 0 & \text{si } z_i \leq 10 \end{cases} \quad (3.81)$$

En la figura (3.32) se muestra la fracción de átomos de helio evaporados para tres modelos de potencial He-TiO₂(110), concretamente LAP, LAP+C₃^{LJ} y 3DM. En los tres casos $N_e(t)/N$ se comporta como $1/t^3$ para $t \geq 20$ ps, con un valor

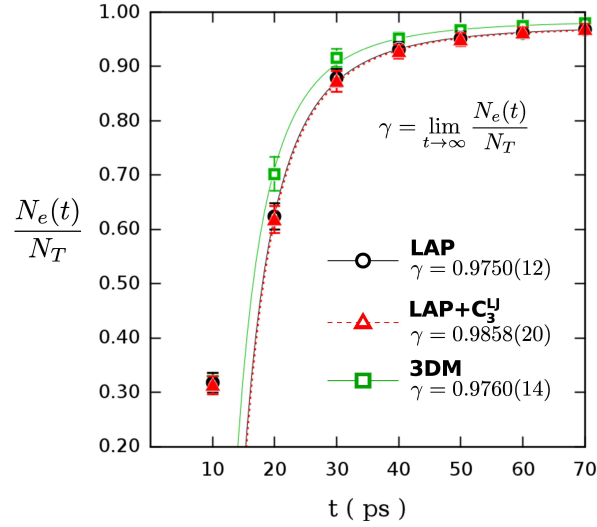


Figura 3.32: Dependencia temporal de la fracción de átomos evaporados $N_e(t)/N$, donde $N_e(t)$ es el número de átomos que tienen por coordenada z valores superiores a 10 \AA . Los puntos representan el promedio y las barras de error la desviación estándar, para los valores obtenidos con las 88 trayectorias consideradas.

asintótico cercano a 0.97. De este modo, la fracción de átomos adsorbidos es sólo del 3% para todos los casos. Además, se puede observar que justo después del impacto a $t = 20 \text{ ps}$ la fracción evaporada es un 10% mayor cuando se emplea el modelo de potencial 3DM que cuando el modelo LAP es considerado, y que no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos con los modelos LAP y $\text{LAP} + \text{C}_3^{\text{LJ}}$.

Con la finalidad de tener una visión más detallada del proceso, hemos construido las distribuciones laterales sobre el eje z como,

$$P_z(z) = \frac{1}{N\Delta z} \sum_{i=1}^N \begin{cases} 1 & \text{si } z_i \in [z, z + \Delta z] \\ 0 & \text{si de lo contrario} \end{cases} \quad (3.82)$$

En la figura (3.33) se muestran estas distribuciones para los tres modelos de potencial (LAP, $\text{LAP} + \text{C}_3^{\text{LJ}}$ y 3DM). Se puede observar que el proceso de evaporación es aproximadamente $1 \text{ ps}/\text{\AA}$ más rápido utilizando el modelo 3DM que empleando el modelo LAP (compárense los paneles superior e inferior de la figura) y se ratifica que no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos con los modelos

LAP y $\text{LAP} + C_3^{LJ}$. Esto indica claramente que la parte dispersiva del potencial (re-

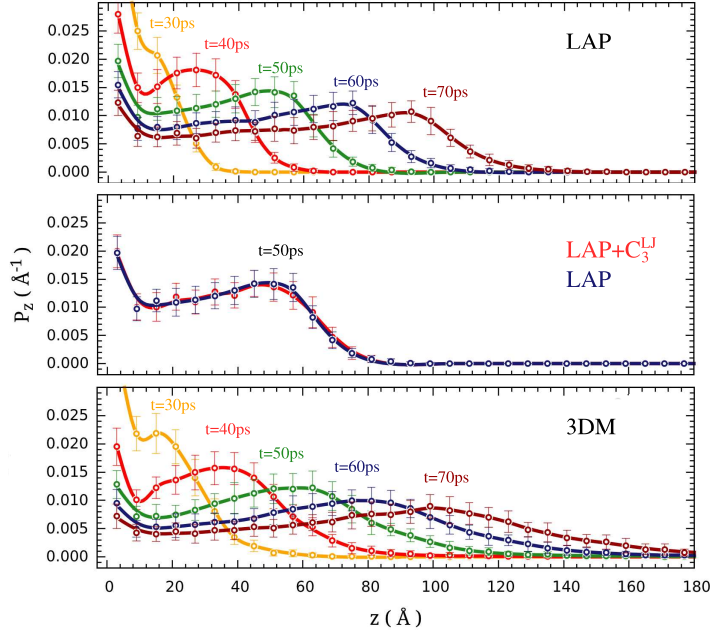


Figura 3.33: Funciones de distribución lateral para el proceso de colisión de una nanogota de helio con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, utilizando tres modelos diferentes de potencial. La función $P(z)$ está normalizada de tal modo que $\int P(z) dz = 1$. Los puntos indican el promedio mientras que las barras de error representan la desviación estándar, para los valores obtenidos con las 88 trayectorias consideradas.

presentada por la corrección C_3^{LJ}), no tiene efecto alguno en la dinámica del proceso y que ésta queda subordinada a la región repulsiva del potencial He- TiO_2 . Cuando se tienen en cuenta la corrugación de la superficie a través del modelo 3DM, el proceso de evaporación se acelera debido a la existencia de barreras repulsivas más pronunciadas, localizadas en torno a los átomos de oxígeno puente expuestos en la superficie de TiO_2 , que dificultan la expansión de la nanogota a lo largo del plano xy .

3.3. Dinámica de agregados de helio dopados con oro: CT

Las técnicas de “aterizaje suave” (SL) han sido propuestas desde los años setenta como una herramienta para preparar superficies modificadas (véase, por ejem-

plo, las referencias [164–166]). Estos trabajos muestran que la reorganización de las nanopartículas metálicas depositadas sobre óxidos metálicos, puede alterar las propiedades catalíticas y fotocatalíticas del material en función del tamaño de los agregados. Estudios recientes llevados a cabo por Vilesov y colaboradores [4], han revelado que las nanogotas de helio pueden ser utilizados como “portadores”, para transportar agregados metálicos sintetizados en su interior hasta la superficie de un sólido, absorbiendo parte de la energía del choque y, de esta manera, logrando energías de colisión muy bajas (menores a 0.1 eV por átomo). Además esta técnica puede permitir controlar el tamaño de los agregados metálicos y mantener su identidad química tras la colisión, como ha sido verificado por microscopía de transmisión electrónica.

Esta sección pretende dar una descripción del proceso dinámico de la colisión de un átomo de oro con una superficie de $\text{TiO}_2(110)$, mediada por una nanogota de helio. Ya que en las primeras fases del proceso los resultados obtenidos con el modelo CT y el método TDDFT presentan similitudes (véase la sección 3.2.1), puede esperarse que la aplicación del modelo CT, incluyendo un átomo de oro en el seno de la nanogota, permita obtener resultados que faciliten la comprensión del proceso cuando se describa en base al formalismo TDDFT.

Como prerrequisito para estos estudios dinámicos son necesarios los potenciales de interacción He-Au y Au- $\text{TiO}_2(110)$. Hemos empleado el potencial He-Au publicado por Tong y colaboradores [167]. Su forma analítica es la siguiente,

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{n=1}^N a_n \rho_n^n \right) e^{-a_1 \rho} \quad \therefore \quad \rho := R - R_e \quad (3.83)$$

con su derivada analítica expresada como,

$$\frac{dV}{dR} = -D_e e^{-a_1 \rho} \sum_{n=1}^N n a_n \rho_n^{n-1} - a_1 V(R) \quad (3.84)$$

A continuación se muestra una tabla con los valores de los parámetros que se han utilizado:

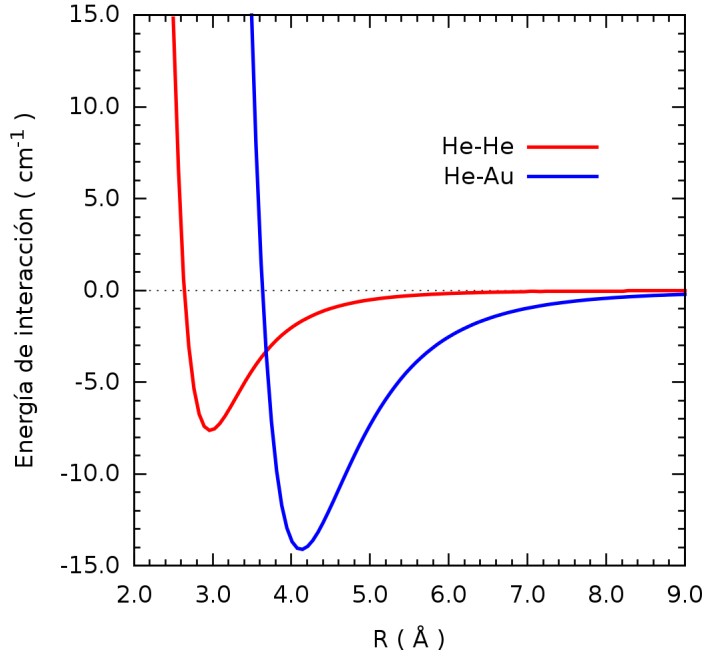


Figura 3.34: Potenciales de interacción de los sistemas He-He [54] y He-Au [167] utilizados.

$D_e =$	14.110	$a_5 =$	0.0018
$R_e =$	4.124	$a_6 =$	0.0046
$a_1 =$	1.6417	$a_7 =$	-0.0010
$a_2 =$	-0.6164	$a_8 =$	0.0001
$a_3 =$	0.3770	$a_9 =$	$2.700 \cdot 10^{-6}$
$a_4 =$	-0.0549		

En la figura (3.34) puede compararse el potencial He-Au con el propuesto por Aziz y Slaman [54] para dar cuenta de la interacción He-He. Dado que la profundidad del pozo asociado a la interacción He-Au ($\sim 15 \text{ cm}^{-1}$) es mayor que para la interacción He-He ($\sim 7.9 \text{ cm}^{-1}$), se espera que el átomo de oro prefiera el centro de la nanogota como configuración más estable.

La superficie de energía potencial Au- $\text{TiO}_2(110)$ fué obtenida mediante el paquete computacional VASP 5.2.2, utilizando el esquema DFT y ondas planas. Se empleó el funcional PW91 bajo la aproximación del gradiente generalizado y pseudopotenciales de tipo PAW (Projector Argumented Wave) considerando 6, 10 y 11 electrones de valencia para describir a los átomos de O, Ti y Au respectivamente. La superficie

fué modelizada como una lámina de cuatro capas moleculares y una supercelda de tamaño 4×2 . Las constantes de red cristalina obtenidas fueron de $a = 4.586 \text{ \AA}$ y $c = 2.953 \text{ \AA}$, en perfecto acuerdo con los valores certificados en la base de datos NIST ($a = 4.593939 \text{ \AA}$ y $c = 2.958862 \text{ \AA}$).

Definiendo las coordenadas relativas $X = x/c$, $Y = 2y/\sqrt{2}a$ y $Z = z/29.0 + 0.166318$, dentro de la región irreducible D_{2h} , y tomando al $\text{Ti}(5f)$ como origen, la representación analítica de la PES viene dada como,

$$E(x, y, z) = D_e(y) [e^{-2\alpha(y)p(y,z)} - 2e^{-\alpha(y)p(y,z)}] \quad (3.85)$$

$$p(y, z) := e^{\beta(y)[z - z_e(y)]} - 1$$

donde la profundidad del pozo D_e , el factor de anchura α , el parámetro de corrección de “hard-core” β y la posición de equilibrio son funciones de la coordenada y y están descritas mediante las siguientes formas funcionales

$$\begin{aligned} D_e(y) &= F_{D_e}(y) & \alpha(y) &= F_\alpha(y) \\ \beta(y) &= F_\beta(y) & z_e(y) &= F_{z_e}(y) \end{aligned} \quad (3.86)$$

siendo F_i una función genérica con una expresión analítica que asegura la derivada nula en las fronteras de la celda unidad,

$$\begin{aligned} F_i(y) &= a_i + b_i \cos[\pi t_i(y)] + c_i \cos[2\pi t_i(y)] \\ t_i(y) &= y^{\gamma_i} + \tau_i \sin[2\pi y^{\gamma_i}] \\ i &= D_e, \alpha, \beta, z_e \end{aligned} \quad (3.87)$$

Las derivadas de la función de energía de interacción, con respecto a cada una de las coordenadas, pueden expresarse como

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial x} &= 0 \\
\frac{\partial E}{\partial y} &= \frac{E(y, z)}{D_e(y)} \frac{dD_e}{dy} + 2D_e(y)e^{-2p(y, z)\alpha(y)} \\
&\quad \times [e^{\alpha(y)p(y, z)} - 1] \left[p(y, z) \frac{d\alpha}{dy} + \alpha(y) \frac{\partial p}{\partial y} \right] \\
\frac{\partial E}{\partial z} &= 2D_e(y)\alpha(y)e^{-2p(y, z)\alpha(y)} [e^{\alpha(y)p(y, z)} - 1] \frac{\partial p}{\partial z}
\end{aligned} \tag{3.88}$$

donde las derivadas de las funciones auxiliares involucradas vienen dadas por las siguientes expresiones analíticas

$$\begin{aligned}
\frac{\partial p}{\partial y} &= e^{\beta(y)[z - z_e(y)]} \left\{ [z - z_e(y)] \frac{d\beta}{dy} - \beta(y) \frac{dz_e}{dy} \right\} \\
\frac{\partial p}{\partial z} &= \beta(y) e^{\beta(y)[z - z_e(y)]}
\end{aligned} \tag{3.89}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dF_i}{dy} &= -\pi \sin [\pi t_i(y)] \left\{ b_i + 4c_i \cos [\pi t_i(y)] \right\} \frac{dt_i}{dy} \\
\frac{dt_i}{dy} &= \gamma_i y^{\gamma_i - 1} \left[1 + 2\pi \tau_i \cos (2\pi y^{\gamma_i}) \right]
\end{aligned} \tag{3.90}$$

Los valores de parámetros que se han obtenido ajustando el potencial son

$a_{D_e} =$	0.405721	$a_\alpha =$	2.86538	$a_\beta =$	15.9827	$a_{z_e} =$	0.272486
$b_{D_e} =$	0.012854	$b_\alpha =$	1.46072	$b_\beta =$	-7.93087	$b_{z_e} =$	-0.014505
$c_{D_e} =$	-0.034879	$c_\alpha =$	0.640971	$c_\beta =$	-0.242313	$c_{z_e} =$	0.007032
$\gamma_{D_e} =$	0.620000	$\gamma_\alpha =$	1.000000	$\gamma_\beta =$	1.000000	$\gamma_{z_e} =$	0.733418
$\tau_{D_e} =$	-0.160000	$\tau_\alpha =$	-0.127564	$\tau_\beta =$	-0.112711	$\tau_{z_e} =$	-0.0415664

En la figura (3.35) se muestra la PES en el plano (y, z) . Como se puede observar el pozo de potencial tiene aproximadamente 0.44 eV de profundidad y se encuentra localizado sobre un hueco cercano al átomo $\text{Ti}(5f)$, (hueco “HI”), con coordenadas $(y, z) = (1.04, 2.80)$. Puede apreciarse que a lo largo del camino de mínima energía,

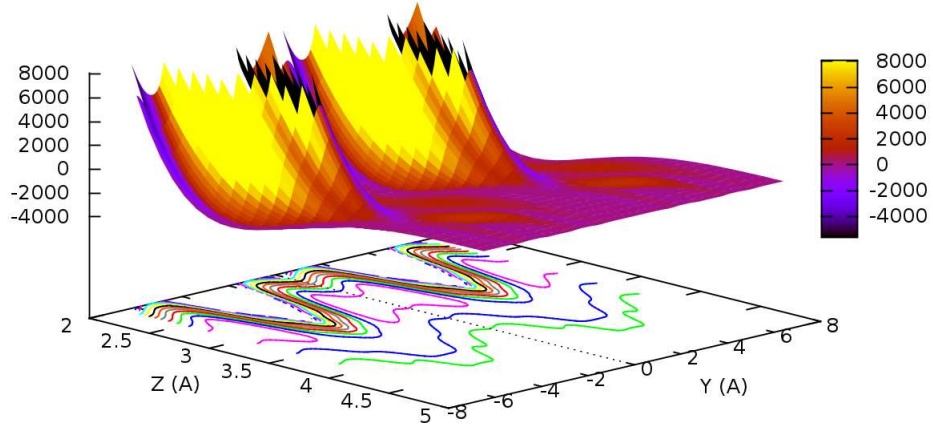


Figura 3.35: Representación 3D del potencial de interacción Au-TiO₂(110). La energía viene dada en cm⁻¹.

comenzando desde la posición del átomo Ti(5f) hasta la del oxígeno puente, la barrera de energía es de sólo 0.08 eV. Se han utilizado los mismos potenciales descritos en la sección (3.1.1.1) para dar cuenta de la interacción He-He y He-TiO₂(110).

La estrategia que hemos utilizado para esta simulación es muy similar a la empleada en el caso de la nanogota de helio sin impureza (ver sección 3.2.2).

- **Selección de las condiciones iniciales:** Sin considerar los potenciales externos He-TiO₂(110) y Au-TiO₂(110), las condiciones iniciales son seleccionadas mediante la aplicación del método TDDFT, en correspondencia con su número de partículas (ver figura 3.27). Se considera además la ligadura adicional de que ningún átomo de helio pueda estar en una esfera de radio 5 Å con su origen en el centro de masas del sistema, donde posteriormente se ubica el átomo de oro. Las velocidades iniciales se seleccionaron mediante un procedimiento de termalización a T=0.1 K.
- **Activación de los potenciales externos:** Se activan los potenciales He-TiO₂ y Au-TiO₂, estableciendo su origen a 30 Å del centro de masas de la nanogota de helio dopada, en la dirección negativa del eje z .
- **Evolución dinámica del sistema:** Se imprime un impulso de V m/s a todos los átomos de la nanogota ($V = 50, 100, 200$ m/s) y se los deja evolucionar uti-

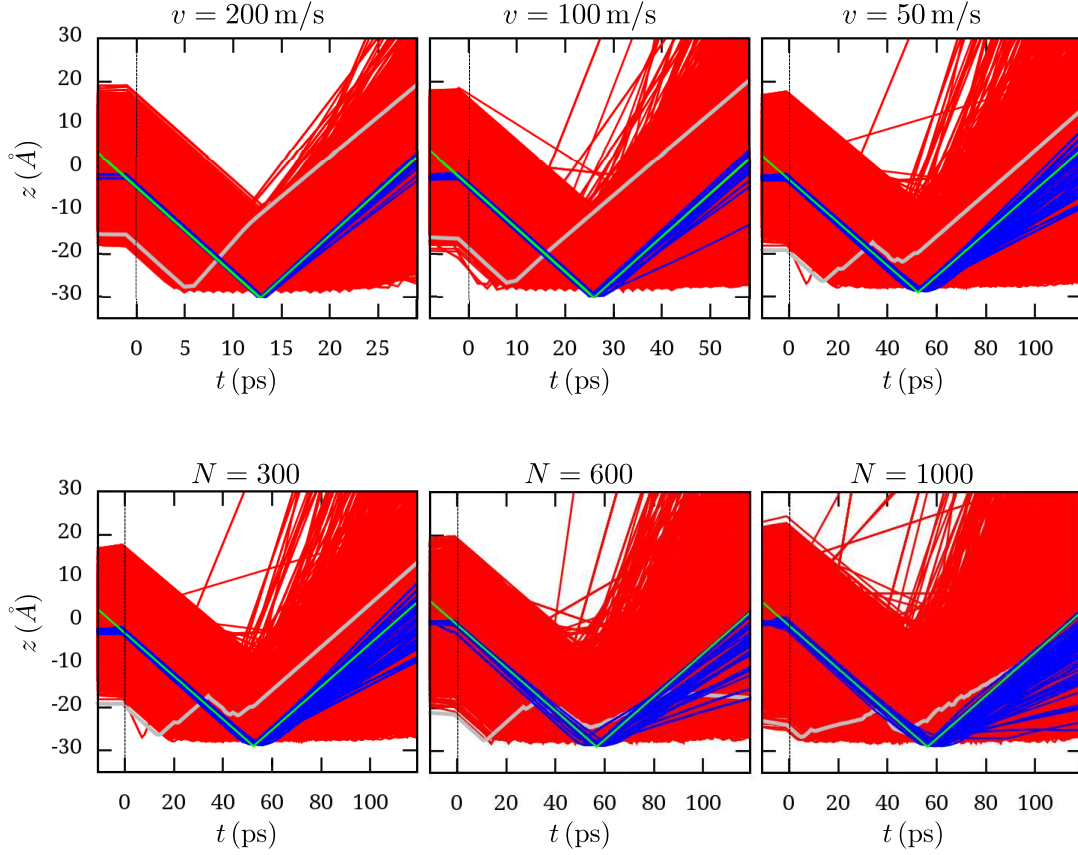


Figura 3.36: Trayectorias obtenidas para la colisión de una nanogota de helio, con un átomo de oro inmerso, con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$. En la parte superior se muestran las trayectorias de una nanogota de 300 átomos helio colisionando a diferentes velocidades. En la parte inferior se muestran las trayectorias de nanogotas de diferente tamaño o número de átomos colisionando a 50 m/s. Azul: Trayectorias de los átomos de oro. Verde: Guía visual que representa la trayectoria elástica para la colisión de un átomo de oro. Gris: Trayectoria del átomo de helio más cercano a la superficie en el inicio de la simulación para una de las condiciones iniciales. Los valores de tiempo inferiores a cero están en una escala diferente y se corresponden con el proceso de termalización de 200 ps.

lizando el propagador “Velocity-Verlet” con un tamaño de paso más pequeño ($dt = 0.001$ ps), dada la fuerte energía de interacción Au- TiO_2 , hasta que tiene lugar la colisión.

En los paneles superiores de la figura (3.36 partes superior) se muestran las trayectorias obtenidas para 88 condiciones iniciales diferentes y tres velocidades (50, 100 y 200 m/s), manteniendo fijo el número de átomos de helio (300). Como se puede observar, la simulación con una gota de 300 átomos de helio revela que no hay ninguna trayectoria para la cual el átomo de oro se quede adsorbido en la

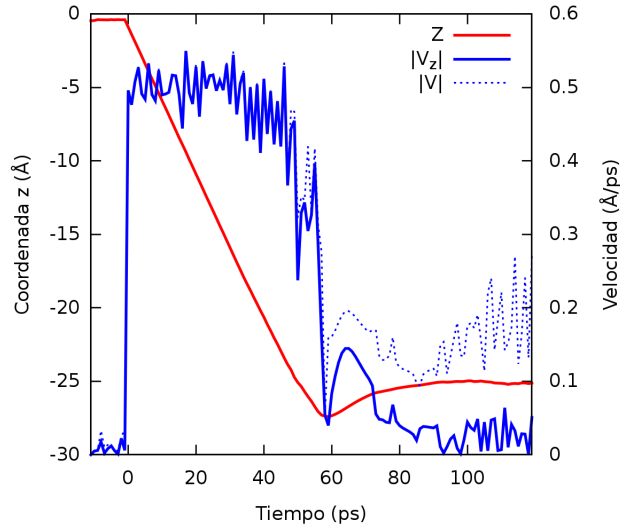


Figura 3.37: Componentes z de la trayectoria y la velocidad, y el módulo de la velocidad para una de las condiciones iniciales donde el átomo de oro se ha depositado suavemente sobre la superficie de TiO_2 , utilizando una nanogota de 1000 átomos de helio.

superficie de $\text{TiO}_2(110)$. En efecto, a medida que la velocidad se hace mayor, las trayectorias son más similares a las que se obtendrían en un proceso de colisión elástica y que están también representadas en la figura. La colisión es tan violenta que 300 átomos de helio no son suficientes para disipar la energía de colisión del átomo de oro, de modo que su velocidad sea reducida significativamente. Teniendo esto en cuenta, hemos simulado el proceso dinámico utilizando gotas de helio más grandes, concretamente de 600 y 1000 átomos de helio e imponiendo a la nanogota una velocidad inicial más baja de 50 m/s.

En la figura 3.36 (panel inferior) se puede observar que conforme aumenta el número de átomos de helio las trayectorias de los átomos de oro son menos elásticas, con la suerte de que para 1000 átomos de helio, 2 de las 88 trayectorias quedan atrapadas en la superficie del $\text{TiO}_2(110)$. Esto indica que, efectivamente, cuanto mayor es el tamaño de la gota, mayor es la probabilidad de que el átomo de oro se deposite suavemente sobre la superficie del TiO_2 , necesitando una nanogota compuesta por al menos 1000 átomos. En la figura (3.37) se muestra la norma de la velocidad $|v|$ y la componente z de la posición y la velocidad para una de las dos trayectorias que se quedan atrapadas sobre el $\text{TiO}_2(110)$. Como se puede observar, la disminución

en la velocidad del átomo de oro ocurre súbitamente a aproximadamente $t = 50$ y 60 ps, cuando la componente en z llega a anularse de una forma amortiguada y transfiriendo parte de su energía a los dos restantes grados de libertad x e y . Este último efecto se manifiesta en un ligero aumento de la velocidad total. La reducción súbita en la velocidad está asociada claramente con una transferencia de energía a los átomos de helio que están en “retroceso” comprimiendo la gota, de forma similar a la onda de choque descrita en el apartado dedicado al formalismo TDDFT, amortiguando la caída del átomo de oro. En la parte inferior de la figura (3.36), se muestra la trayectoria de uno de los átomos de helio que se localiza en la frontera más cercana de la superficie a $t = 0$ ps, habiéndola resaltado en color gris como “testigo” del frente de la “onda de choque”. Se puede observar que, posteriormente a su colisión con la superficie, el átomo “testigo” alcanza la posición del átomo de oro en aproximadamente 40 ps, cuando tiene lugar un proceso de transferencia de energía que desvía significativamente su trayectoria hasta los 50 ps. Este intervalo de tiempo (40-50 ps) coincide con el momento en que el átomo de oro reduce significativamente su velocidad (ver figura 3.37), lo cual apoya la interpretación según la cual la onda de choque es la que amortigua el “aterrizaje” del átomo de oro.

En la figura (3.38) se muestran cuatro instantáneas asociadas a tres tiempos diferentes de la simulación para la trayectoria atrapada anteriormente descrita. La dinámica de los átomos de helio es básicamente la misma que en el caso de la gota no dopada, involucrando las fases de compresión, expansión y evaporación. En cuanto al átomo de oro, prácticamente se mantiene inmóvil durante 15 ps en la simulación, mostrando un proceso de “aterrizaje” suave, aunque su probabilidad sólo sea del 2.2% para una nanogota de 1000 átomos de helio. Si las tendencias que hemos encontrado son correctas, se esperaría poder aumentar esta probabilidad utilizando nanogotas de mayor tamaño. Estos resultados indican que el momento crítico de la simulación es cuando la “onda de choque” alcanza al átomo de oro. En base a estos resultados y a las similitudes entre las simulaciones con el método TDDFT y el modelo de CT durante las primeras fases del proceso de colisión, se esperaría

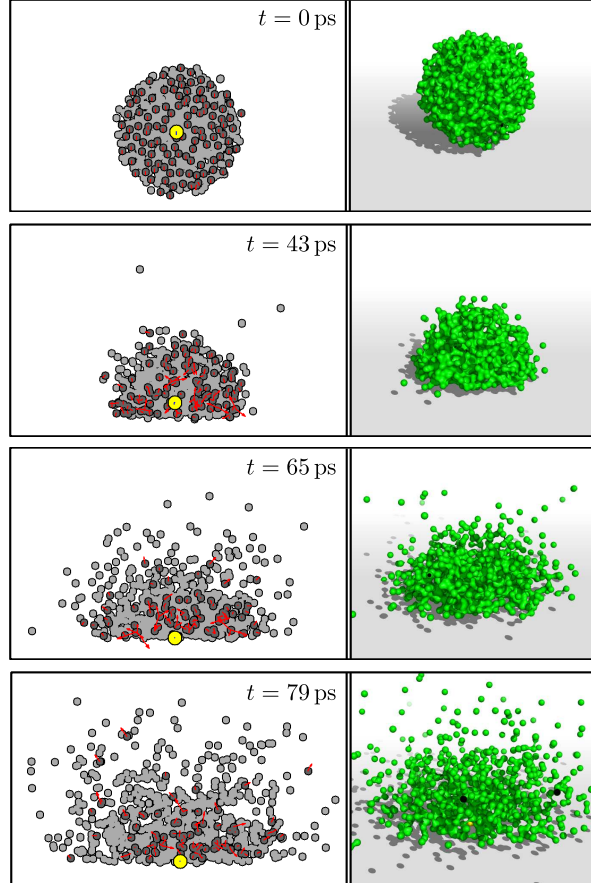


Figura 3.38: Instantáneas mostrando la evolución dinámica de una nanogota con 1000 átomos de ^4He dopada con un átomo de oro, impactando con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$ a 50 m/s. La superficie está inicialmente localizada a 25 \AA del centro de masas de la nanogota. **Panel izquierdo:** En gris oscuro, se muestran los átomos con $-1.5 < z < 1.5 \text{ \AA}$ las flechas rojas representando un vector proporcional a su velocidad. En gris claro, se muestran el resto de átomos. **Panel derecho:** Imagen 3D de la nanogota durante el proceso de colisión. En todos los casos se ha utilizado el radio de van der Waals para representar el tamaño de los átomos.

que es la “onda de choque” la responsable del amortiguamiento de la “caída” del átomo de oro a lo superficie. Se necesitaría pues que la densidad de helio asociada a esta “onda de choque” sea lo suficientemente elevada para lograr una eficiencia satisfactoria en el proceso de frenado.

3.4. Conclusiones

Se ha estudiado por medio de cálculos periódicos DFT-PBE y métodos post-HF aplicados a modelos de *cluster*, la fisisorción de un átomo de helio sobre la superficie de $\text{TiO}_2(110)$. Los resultados demuestran que es necesario optimizar las funciones de base a fin de minimizar el BSSE para poder obtener una energía de interacción realista y en acuerdo con resultados experimentales para sistemas afines como es el He-MgO(110). Esto ha permitido desarrollar el conjunto de funciones de base ext-TVAE**, obteniéndose un mínimo global con una energía de enlace de 84 cm^{-1} y una posición de equilibrio sobre el átomo de Ti(5f), a una distancia de 3.2 Å , a nivel DFT-PBE. La preferencia por este sitio de adsorción está en completo acuerdo con otros trabajos teóricos para sistemas similares como es el Ar- $\text{TiO}_2(110)$ y el Xe- $\text{TiO}_2(110)$ [126, 127]. Los cálculos post-HF utilizando el modelo de *cluster* saturado con átomos de hidrógeno muestran que los átomos de la superficie que más participan en la interacción con el átomo de helio, son el átomo de Ti(5f), sus cuatro átomos de oxígenos vecinos O_b y los átomos de oxígeno puente más cercanos O_p , habiendo quedado descritos con la base ext-TVAE** en todos los cálculos realizados. Dada la participación de los átomos O_b en la interacción es necesario utilizar modelos de *cluster* de un tamaño considerable, tal que incluyan estos átomos para poder obtener un acuerdo con la curva de energía potencial obtenida con el modelo periódico a nivel DFT-PBE. Esto pone de manifiesto que en las proximidades del mínimo de la curva de potencial el modelo periódico tiene la profundidad y distancias de equilibrio adecuadas. Sin embargo, los resultados también muestran la deficiencia del funcional DFT-PBE para describir la región de largo alcance, de tal forma que la energía de interacción decae demasiado rápido a cero. Resultados preliminares con la

aproximación de *cluster* embebido muestran completo acuerdo con los obtenidos con el modelo de *cluster* saturado con átomos de hidrógeno, reafirmando la fiabilidad de los resultados DFT-PBE con el modelo periódico. Además, se ha desarrollado un algoritmo de alta precisión para ajustar el potencial de *embedding* calculado con la interfaz CRYSTAL-MOLPRO a un campo de cargas puntuales, manteniendo un significado físico claro de las mismas.

Se ha construido la superficie de energía potencial tridimensional asociada a la interacción He@TiO₂(110) calculando energías electrónicas sobre la región irreducible D_{2h} . Esto ha permitido representar la superficie mediante el ajuste a diversas formas funcionales, cuya selección sólo debería depender de los intervalos de energía que se pretendan considerar. El modelo HWC es el menos detallado y sólo tiene en cuenta la corrugación de la superficie, seguido por el modelo MCP que incluye la descripción de la parte atractiva del potencial y, finalmente, el modelo 3DMP es el más detallado, dando cuenta de todos los detalles de la interacción y manteniendo la precisión de las energías de interacción DFT-PBE calculadas, hasta los coeficiente de Fourier de orden tres. Además, en este trabajo se proponen algunas correcciones de carácter dispersivo para mejorar el comportamiento de la región de largo alcance.

En una segunda parte de este estudio, se han utilizado las representaciones funcionales de la superficie de energía potencial He@TiO₂(110) con el objetivo principal de dar un primer paso en la modelización del proceso de “aterrizaje suave”, mediado por nanogotas de helio, de un átomo de oro sobre la misma superficie. De este modo, en una primera fase, se ha estudiado la colisión de una nanogota con 300 átomos de helio con la superficie de TiO₂(110) a 200 m/s, habiéndose empleado dos enfoques diferentes. En primer lugar, se presentan resultados obtenidos previamente con el método TDDFT, desarrollado por Martí Pi y colaboradores. En segundo lugar, se aplica un método de trayectorias clásicas (CT) para el que se ha desarrollado una implementación propia. La comparación de los resultados con los obtenidos con el método mecano-cuántico, demuestra que durante los primeros 15 ps de la simulación, los dos métodos describen un comportamiento de la nanogota bastante

similar. Tras 8 ps de simulación, los primeros átomos de helio que han alcanzando la superficie, retroceden comprimiendo la gota. Esto es identificado como una “onda de choque” en la formulación TDDFT. Durante los primeros 16 ps, la nanogota se expande en las direcciones x e y . A partir de ese momento, las descripciones TDDFT y de CT comienzan a diferir. Mientras que el método TDDFT predice una deformación plástica de la gota manteniendo el 70 % de material adherido a la superficie, los cálculos con trayectorias clásicas indican la desintegración completa del agregado tras el impacto, poniendo en evidencia que tras los primeros 16 ps, es necesario dar cuenta de los efectos cuánticos de deslocalización nuclear y de correlación de corto alcance He-He, incluidos en la descripción TDDFT, para que la nanogota de helio se mantenga unida tras el impacto. Por otro lado, no se han encontrado diferencias significativas tras incluir correcciones de largo alcance en la interacción del helio con la superficie. De este modo, puede concluirse que la dinámica de colisión, a las altas velocidades empleadas en el experimento, está “gobernada por la pared repulsiva del potencial $\text{He@TiO}_2(110)$ ”.

Finalmente se han realizado cálculos de CT para estudiar la colisión de una nanogota de helio, con un átomo de oro inmerso, con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, como un primer paso hacia la simulación de la deposición suave de agregados metálicos sobre superficies de óxidos metálicos. Los resultados indican que puede ser necesario bien emplear nanogotas constituidas por más de 300 átomos para “frenar” al átomo de oro, o bien reducir significativamente su velocidad de colisión. Concretamente, considerando la colisión de una nanogota con 1000 átomos de helio a 50 m/s, se ha logrado obtener una probabilidad del 2.2 % para la adsorción del átomo de oro en la superficie. Además, se presentan indicios de que el proceso de frenado del átomo de oro pueda estar correlacionado con la “onda de choque” que se propaga a través de la nanogota.

3.5. Apéndice. Modelo dieléctrico para estimar la componente dispersiva en la interacción He@TiO₂(110)

Es bien conocido que el potencial de interacción de largo alcance entre un átomo y una lámina de un material dieléctrico tiene un comportamiento de tipo $V(z) \sim -(c_3/z)^3$. El coeficiente c_3 tiene su origen en fuerzas dispersivas, debidas a la correlación de las fluctuaciones cuánticas en las posiciones electrónicas entre el átomo y el sólido, de esta manera, formalmente dependen de las polarizabilidades del átomo y de los iones que forman el material [168]. La deducción matemática aquí expuesta es una adaptación del esquema publicado por Johnson y Hinde para la interacción He@MgO(100) [137].

Potencial aditivo por pares en un sólido laminar de simetría rectangular

El modelo de un sólido perfectamente cristalino de simetría rectangular es lo suficientemente sencillo como para servir de base a la obtención de las ecuaciones de corrección de largo alcance a la interacción He-TiO₂(110). La interacción de un átomo adsorbido con coordenadas $(x, y, z) = (\mathbf{R}, z)$ en la superficie de un sólido que tiene propiedades periódicas a lo largo de los ejes x e y , puede ser representada de forma natural a través de una serie de Fourier,

$$V(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} V_{\mathbf{G}}(z) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.91)$$

siendo $\mathbf{G} = 2\pi(g_1/a, g_2/b)$ un vector del espacio recíproco, g_1 y g_2 números enteros, y a , b los parámetros que definen las dimensiones de la celda unidad del sólido cristalino en las direcciones x e y respectivamente. Los coeficientes de Fourier $V_{\mathbf{G}}(z)$

pueden ser calculados mediante la siguiente expresión

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{S} \int_{\mathcal{A}} V(\mathbf{R}, z) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R} \quad (3.92)$$

donde la integración se realiza sobre la superficie de la celda unidad de área $S = a \times b$.

El sólido está distribuido en grupos de átomos que comparten su coordenada z , es decir “en planos” enumerados como $\alpha = 1, 2, \dots, M$. La posición lateral del k -ésimo átomo del plano α se puede expresar mediante el vector $\mathbf{m}_k + \mathbf{L}$, siendo $\mathbf{L} = (l_1 a, l_2 b)$ un vector en el espacio real, l_1, l_2 número enteros y \mathbf{m}_k la posición lateral del átomo k -ésimo dentro de la celda unidad. Por lo tanto, la suposición de un potencial aditivo por pares (PAP) puede expresarse mediante la siguiente ecuación,

$$V(\mathbf{R}, z) = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mathbf{L}=\mathbf{0}}^{\infty} \sum_{k=1}^N V(\mathbf{R} - \mathbf{m}_k - \mathbf{L}, z - z_{\alpha}), \quad (3.93)$$

donde N es el número de átomos por plano. Por facilidad y sin pérdida de generalidad, suponemos que el valor de N es el mismo para todos los planos. Ya que \mathbf{m}_k no depende de α , se ha supuesto implícitamente que todos los planos tienen una distribución de átomos idéntica entre ellos.

Reemplazando la ecuación (3.93) en (3.92), se obtiene la forma específica de los coeficientes de Fourier para el PAP,

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{ab} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mathbf{L}=\mathbf{0}}^{\infty} \sum_{k=1}^N \int_{\mathcal{A}} V(\mathbf{R} - \mathbf{m}_k - \mathbf{L}, z - z_{\alpha}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R}. \quad (3.94)$$

Definiendo el vector $\mathbf{t} = \mathbf{R} - (\mathbf{m}_k + \mathbf{L})$, que corresponde a la proyección sobre el plano del vector que une al átomo adsorbido con el k -ésimo átomo del sólido (desplazado por \mathbf{L}), la ecuación (3.94) puede ser simplificada como,

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{ab} \left(\sum_{k=1}^N e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{m}_k} \right) \sum_{\alpha=1}^M \int_S V(\mathbf{t}, z - z_{\alpha}) e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{t} + \mathbf{L}')} d\mathbf{t} \quad (3.95)$$

donde se ha fijado \mathbf{L} a \mathbf{L}' , ya que un único valor de \mathbf{L} es suficiente para cubrir

el espacio de integración, que se extiende sobre la superficie entera del sólido \mathcal{S} . Dada la definición de \mathbf{L} como múltiplo entero de las dimensiones de la celda, es fácil demostrar que,

$$\mathbf{e}^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{L}'} = 1 \quad (3.96)$$

Esta relación de identidad permite simplificar aún más la ecuación (3.95)

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{ab} A_{\mathbf{G}} \sum_{\alpha=1}^M \int_{\mathcal{S}} V(\mathbf{t}, z - z_{\alpha}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{t}} d\mathbf{t} \quad (3.97)$$

el término $A_{\mathbf{G}} = \sum_{k=1}^N e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{m}_k}$ es el único factor que contiene información sobre la distribución de los átomos del sólido dentro de cada plano y es importante resaltar que para $\mathbf{G} = \mathbf{0}$, este término suma para el número de átomos por plano, es decir $A_0 = N$.

La integral involucrada en (3.97) tiene solución en las coordenadas (t, θ) , siendo $t = \sqrt{t_1^2 + t_2^2}$ y θ el ángulo formado con el vector \mathbf{G}

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{ab} A_{\mathbf{G}} \sum_{\alpha=1}^M \int_0^{\infty} \left(\int_0^{2\pi} e^{-iGt \cos \theta} d\theta \right) V(t, z - z_{\alpha}) t dt, \quad (3.98)$$

Así, recurriendo a la definición de la función de Bessel de orden cero,

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-ix \cos \theta} d\theta \quad (3.99)$$

se llega finalmente a la expresión deseada

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{2\pi}{ab} A_{\mathbf{G}} \sum_{\alpha=1}^M \int_0^{\infty} J_0(Gt) V(t, z - z_{\alpha}) t dt. \quad (3.100)$$

Esta ecuación representa la forma de calcular el coeficiente de Fourier \mathbf{G} -ésimo para un potencial arbitrario que pueda ser expresado como suma de pares. Los coeficientes de Fourier $V_{\mathbf{G}}(z)$ añaden gradualmente información sobre los detalles atómicos de la superficie cuando \mathbf{G} se hace más grande. A su vez, el valor de estos coeficiente decrece

rápidamente cuando z aumenta. Así en general, a distancias muy grandes el único coeficiente que contribuye al potencial total es $V_0(z)$. Ya que estamos interesados en estudiar la región de largo alcance, centraremos la discusión sobre este término, cuya expresión se reduce a,

$$V_0(z) = \frac{2\pi N}{ab} \sum_{\alpha=1}^M \int_0^\infty V(t, z - z_\alpha) t dt. \quad (3.101)$$

Para poder continuar, es necesario recurrir a la forma funcional explícita del potencial. Suponiendo que éste es del tipo Lennard-Jones (12,6),

$$V(\mathbf{r}, z - z_\alpha) = V(|\rho|) = \frac{c_{12}}{\rho^{12}} - \frac{c_6}{\rho^6} \quad \therefore \quad \rho^2 = t^2 + (z - z_\alpha)^2 \quad (3.102)$$

se puede utilizar la solución analítica de la siguiente integral,

$$\int_0^\infty \left(\frac{1}{t^2 + a^2} \right)^{n+1} t dt = \frac{1}{2na^{2n}} \quad (3.103)$$

para obtener la forma explícita del coeficiente $\mathbf{G} = \mathbf{0}$,

$$V_0(z) = \frac{2\pi N}{ab} \sum_{\alpha=1}^M \left\{ \frac{c_{12}}{10(z - z_\alpha)^{10}} - \frac{c_6}{4(z - z_\alpha)^4} \right\}. \quad (3.104)$$

Como ya se había mencionado anteriormente, en el límite asintótico de z , los coeficientes de Fourier del potencial con $\mathbf{G} > \mathbf{0}$ se anulan $V(x, y, z) \sim V_0(z)$, así como la contribución atractiva del potencial (c_{12}/z^{12}). De este modo, en el límite asintótico, el potencial de interacción de un átomo absorbido en una superficie con simetría rectangular de dimensiones $a \times b$, puede expresarse como

$$V(x, y, z) \sim -\frac{\pi}{2ab} N c_6 \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{(z - z_\alpha)^4} \quad (3.105)$$

Este resultado puede ser fácilmente extendido a un sólido en donde cada una de las capas que lo conforman tiene diferentes tipos de átomos, por ejemplo A y B . El

potencial de pares equivalente a la ecuación (3.93) se expresaría como,

$$V(\mathbf{R}, z) = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\mathbf{L}=\mathbf{0}}^{\infty} \left\{ \sum_{k=1}^{N_A} V_A(\mathbf{R} - \mathbf{m}_k^{(A)} - \mathbf{L}, z - z_{\alpha}) + \sum_{k=1}^{N_B} V_B(\mathbf{R} - \mathbf{m}_k^{(B)} - \mathbf{L}, z - z_{\alpha}) \right\} \quad (3.106)$$

donde $V_A(x, y, z)$ y $V_B(x, y, z)$ representan el potencial entre el átomo adsorbido y el átomo de tipo A o B dentro del sólido respectivamente, siendo N_A y N_B el número de átomos de cada tipo por plano. Siguiendo el procedimiento a través de dos pasos intermedios,

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{ab} \sum_{\alpha=1}^M \left\{ A_{\mathbf{G}}^{(A)} \int_S V_A(\mathbf{t}_1, z - z_{\alpha}) e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{t}_1 + \mathbf{L}')} d\mathbf{t}_1 + A_{\mathbf{G}}^{(B)} \int_S V_B(\mathbf{t}_1, z - z_{\alpha}) e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{t}_1 + \mathbf{L}')} d\mathbf{t}_1 \right\} \quad (3.107)$$

$$A_{\mathbf{G}}^I = \sum_{k=1}^{N_I} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{m}_k^{(I)}}, \quad I = A, B \quad (3.108)$$

$$V_0(z) = \frac{2\pi}{ab} \sum_{\alpha=1}^M \left\{ N_A \int_0^{\infty} V_A(t, z - z_{\alpha}) t dt + N_B \int_0^{\infty} V_B(t, z - z_{\alpha}) t dt \right\} \quad (3.109)$$

es posible mostrar que la expresión del potencial asintótico se reduce a,

$$V(x, y, z) \sim -\frac{\pi}{2ab} \left[N_A c_6^{(A)} + N_B c_6^{(B)} \right] \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{(z - z_{\alpha})^4} \quad (3.110)$$

Otra situación de interés es cuando se tiene un único tipo de átomos, pero dos tipos de planos, llamémosle β y γ , siendo M_{β} y M_{γ} el número de capas, N_{β} y N_{γ} el número de átomos por capa, y $\{z_{\alpha}^{(\beta)}\}$ o $\{z_{\alpha}^{(\gamma)}\}$ las posiciones verticales de sus planos

respectivamente

$$V(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{L}=\mathbf{0}}^{\infty} \left\{ \sum_{\alpha=1}^{M_{\beta}} \sum_{k=1}^{N_{\beta}} V(\mathbf{R} - \mathbf{m}_k^{(\beta)} - \mathbf{L}, z - z_{\alpha}^{(\beta)}) + \sum_{\alpha=1}^{M_{\gamma}} \sum_{k=1}^{N_{\gamma}} V(\mathbf{R} - \mathbf{m}_k^{(\gamma)} - \mathbf{L}, z - z_{\alpha}^{(\gamma)}) \right\} \quad (3.111)$$

$$V(x, y, z) \sim -\frac{\pi}{2ab} \left\{ N_{\beta} c_6 \sum_{\alpha=1}^{M_{\beta}} \frac{1}{(z - z_{\alpha\beta})^4} + N_{\gamma} c_6 \sum_{\alpha=1}^{M_{\gamma}} \frac{1}{(z - z_{\alpha\gamma})^4} \right\} \quad (3.112)$$

Por consiguiente, las dos situaciones anteriormente descritas pueden ser representadas mediante la siguiente expresión general

$$V(x, y, z) \sim -\frac{\pi}{2ab} \left\{ \left[N_{\beta}^{(A)} c_6^{(A)} + N_{\beta}^{(B)} c_6^{(B)} + \dots \right] \sum_{\alpha=1}^{M_{\beta}} \frac{1}{(z - z_{\alpha\beta})^4} + \left[N_{\gamma}^{(A)} c_6^{(A)} + N_{\gamma}^{(B)} c_6^{(B)} + \dots \right] \sum_{\alpha=1}^{M_{\gamma}} \frac{1}{(z - z_{\alpha\gamma})^4} + \dots \right\} \quad (3.113)$$

Origen del comportamiento asintótico $1/z^3$

Si suponemos que el sólido está compuesto por un número infinito de planos ($M \rightarrow \infty$) equiespaciados, siendo h la distancia entre los planos y z_0 la posición vertical del primero de ellos, la posición del α -ésimo plano viene dada como $z_{\alpha} = z_0 - nh$, siendo n un número entero. Lo anterior permite utilizar la función poligamma y su expansión asintótica para obtener el comportamiento $1/z^3$ a partir de las sumatorias involucradas en la ecuación (3.113), de la siguiente forma:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(z - z_0 + nh)^4} = \frac{1}{6h^4} \psi^{(3)} \left(\frac{z - z_0}{h} \right) \quad (3.114)$$

$$= \frac{1}{6h^4} \left\{ 2h^3 \frac{1}{z^3} + 3h^4 \left[1 + 2 \left(\frac{a}{h} \right) \right] \frac{1}{z^4} \right. \quad (3.115)$$

$$\left. + 2h^5 \left[1 + 6 \left(\frac{a}{h} \right) + 6 \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right] \frac{1}{z^5} + \dots \right\}$$

$$\sim \frac{1}{3h} \left(\frac{1}{z^3} \right). \quad (3.116)$$

Esta expresión pone en evidencia que el origen del primer plano z_0 no influye en la interacción de largo alcance, únicamente lo hace la separación entre los planos h . Por lo tanto, la ecuación general (3.113) puede ser simplificada como,

$$V(x, y, z) \sim -\frac{\pi}{2ab} \left\{ \frac{N_{\beta}^{(A)} c_6^{(A)} + N_{\beta}^{(B)} c_6^{(B)} + \dots}{3h_{\beta}} + \right. \quad (3.117)$$

$$\left. \frac{N_{\gamma}^{(A)} c_6^{(A)} + N_{\gamma}^{(B)} c_6^{(B)} + \dots}{3h_{\gamma}} + \dots \right\} \frac{1}{z^3}$$

donde h_{β} y h_{γ} representan la separación entre los planos de tipo β y γ respectivamente. Esta forma de potencial se conoce como el “potencial de largo alcance entre un átomo y una lámina dieléctrica” y se suele expresar como $V(z) = -c_3/z^3$. Entonces, por comparación, se puede llegar a una representación analítica del factor c_3 en función de los parámetros c_6 del potencial de Lennard-Jones de las interacciones individuales,

$$c_3 = \frac{\pi}{2ab} \left\{ \frac{N_{\beta}^{(A)} c_6^{(A)} + N_{\beta}^{(B)} c_6^{(B)} + \dots}{3h_{\beta}} + \frac{N_{\gamma}^{(A)} c_6^{(A)} + N_{\gamma}^{(B)} c_6^{(B)} + \dots}{3h_{\gamma}} + \dots \right\} \quad (3.118)$$

Expresión del coeficiente c_3 para la interacción He@TiO₂(110)

La superficie de TiO₂(110), representada por una supercelda 3×1 ($a = 8.9550 \text{ \AA}$,

$b = 6.49548 \text{ \AA}$), en interacción con un átomo de He, está comprendida por los 6 tipos de planos (ignorando los desplazamientos experimentales) mostrados en la figura (3.5) y enumerados como $\alpha = \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta$. Para los dos primeros planos, se tiene que $h_\beta = h_\gamma = h_0 = 6.38548 \text{ \AA}$, mientras que para los 4 restantes $h_\delta = h_\epsilon = h_\zeta = h_\eta = h = 6.56548 \text{ \AA}$. Los dos primeros planos (β, γ) contienen 6 átomos de titanio y 6 átomos de oxígeno y los planos restantes están constituidos por 3 átomos de oxígeno cada uno. Por consiguiente, de acuerdo a la ecuación (3.118), el factor c_3 de la interacción viene dado como

$$\begin{aligned} c_3 &= -\frac{\pi}{2ab} \left\{ \frac{6c_6^{(\text{Ti})} + 6c_6^{(\text{O})}}{3h_0} + \frac{6c_6^{(\text{Ti})} + 6c_6^{(\text{O})}}{3h_0} + \frac{3c_6^{(\text{O})}}{3h} + \frac{3c_6^{(\text{O})}}{3h} + \frac{3c_6^{(\text{O})}}{3h} + \frac{3c_6^{(\text{O})}}{3h} \right\} \\ &= -\frac{2\pi}{ab} \left\{ \frac{c_6^{(\text{Ti})} + c_6^{(\text{O})}}{h_0} + \frac{c_6^{(\text{O})}}{h} \right\} \end{aligned} \quad (3.119)$$

Hemos obtenido los coeficientes $c_6^{(\text{Ti})}$ y $c_6^{(\text{O})}$ con la fórmula de Slater-Kirkwood, utilizando los valores de las polarizabilidades estáticas $\alpha_{\text{Ti}^{4+}} = 0.184 \text{ \AA}^3$ y $\alpha_{\text{O}^{2-}} = 2.368 \text{ \AA}^3$ publicados por Dimitrov y Sakka [169], y los del número de electrones de valencia $N_A(\text{He}) = 1.430$, $N_A(\text{O}^{2-}) = 4.379$ y $N_A(\text{Ti}^{4+}) = 6.106$ y de polarizabilidad estática $\alpha_{\text{He}} = 1.385 \text{ \AA}^3$ publicados por Fowler y Hutson [168]. Mediante la fórmula de Slater-Kirkwood se obtiene

$$\begin{aligned} c_6^{(\text{Ti})} &= \frac{3\alpha_{\text{He}}\alpha_{\text{Ti}^{4+}}\eta_{\text{He}}\eta_{\text{HeTi}^{4+}}}{2(\eta_{\text{He}} + \eta_{\text{HeTi}^{4+}})} = 1.7975 \text{ a.u.} \\ c_6^{(\text{O})} &= \frac{3\alpha_{\text{He}}\alpha_{\text{O}^{2-}}\eta_{\text{He}}\eta_{\text{HeO}^{2-}}}{2(\eta_{\text{He}} + \eta_{\text{HeO}^{2-}})} = 11.4698 \text{ a.u.} \\ \eta_{\text{S}} &= \sqrt{\frac{N_A(\text{S})}{\alpha_{\text{S}}}} \quad \therefore \quad \text{S} = \text{He}, \text{Ti}^{4+}, \text{O}^{2-} \end{aligned} \quad (3.120)$$

Finalmente, sustituyendo estos valores en la ecuación (3.119), se obtiene el valor del coeficiente c_3 para la interacción $\text{He@TiO}_2(110)$,

$$c_3 = 13.726 (\text{cm}^{-1})^{1/3} \text{ \AA}^3 \quad (3.121)$$

Tal como ha sido señalado por Fowler y Hutson [168], este valor para el coeficiente c_3 debe corresponder a una cota superior porque durante el planteamiento del modelo no se considera que los átomos más profundos del sólido deban estar apantallados.

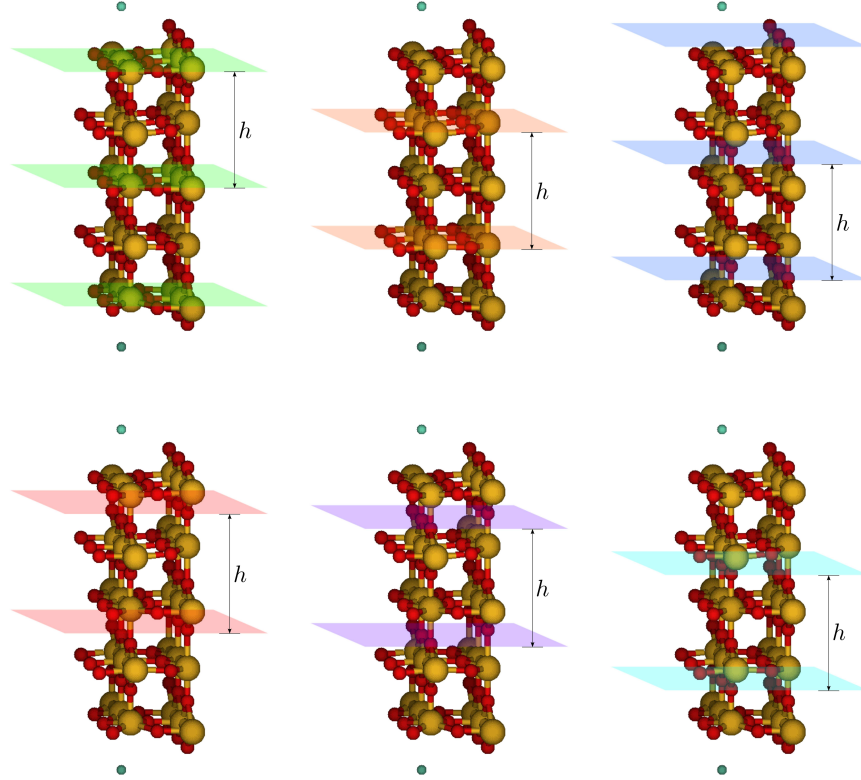


Figura 3.39: Tipos de planos presentes en la estructura geométrica del sistema $\text{He@TiO}_2(110)$

Conclusiones generales

1. Se ha desarrollado una interfaz computacional que permite incluir efectos cuánticos nucleares en cálculos convencionales de estructura electrónica. La fiabilidad de la implementación se ha demostrado comparando los resultados obtenidos a niveles tanto inferiores como superiores de la teoría en varios sistemas modelo, como la molécula de hidrógeno, con los de la literatura. Por último, se han mostrado indicios de que la inclusión de efectos cuánticos nucleares en la estructura electrónica del dímero de $^4\text{He}_2$ “favorece” la interacción de tipo dispersivo.

Aunque se “capturen” las tendencias correctas en magnitudes tales como momentos dipolares y distancias inter-nucleares promedio, se pone de manifiesto que es conveniente reformular el problema en coordenadas internas y diseñar bases nucleares adaptadas a los modos inter-nucleares. Así mismo, se ha enfatizado la importancia de considerar la correlación electrón-núcleo y la correlación inter-nuclear, sugiriéndose para tal fin el empleo de funciones Gaussianas explícitamente correlacionadas.

2. Se ha desarrollado un programa computacional que permite calcular espectros Raman vibro-rotacionales ($\nu = 0 \rightarrow 1$) de agregados de helio con moléculas diatómicas homonucleares inmersas, incluyendo los acoplamientos de Coriolis en el esquema de la base (a) de Hund. Los espectros calculados de los agrega-

dos bosónicos son consistentes con resultados teóricos previamente publicados y con los obtenidos experimentalmente para sistemas afines. Además, no se encuentran efectos significativos por la inclusión de los efectos de Coriolis. En agregados fermiónicos se ha encontrado que los operadores de acoplamiento **JL** y **LS** no contribuyen de manera significativa y pueden ser ignorados. En contraposición, el operador **JS** produce desdoblamientos energéticos de hasta $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$, que en combinación con las reglas de selección “emergentes” son fácilmente identificables en los perfiles espectrales.

3. Se ha obtenido una PES a nivel DFT-PBE utilizando el paquete computacional CRYSTAL para la interacción He@TiO_2 con un BSSE máximo de 3.6 cm^{-1} . Esta superficie de energía potencial es consistente con resultados experimentales y teóricos publicados para sistemas similares como el $\text{He@MgO}(110)$, el $\text{Ar@TiO}_2(110)$ y el $\text{Xe@TiO}_2(110)$. Además, se han realizado cálculos post-HF con un modelo de cluster saturado con átomos de hidrógeno y un modelo de cluster embebido, confirmando la fiabilidad de los resultados DFT-PBE en las regiones del mínimo, y poniendo en evidencia sus limitaciones en la región de largo alcance. Se ha realizado un análisis de partición de la energía para identificar cuáles son las razones de este comportamiento. También, se han propuesto tres representaciones funcionales analíticas de esta PES (HWM, CM, 3DMP).

La superficie de energía potencial DFT-PBE ha sido utilizada para la simulación de la evolución dinámica de una nanogota de helio en colisión con la superficie de $\text{TiO}_2(110)$, mediante el uso de dos metodologías: TDDFT y trayectorias clásicas. Se ha encontrado que en las primeras fases de la simulación las dos metodologías proveen resultados similares (la compresión y expansión de la nanogota) y posteriormente difieren significativamente, prediciendo el humedecimiento de la superficie en el caso del TDDFT y la desintegración del agregado en el caso de las trayectorias clásicas, como consecuencia de que los efectos cuánticos de deslocalización nuclear y correlación de corto alcance

He-He están incluidos en la descripción TDDFT. Se ha identificado la formación de una “onda de choque” tras el impacto, que atraviesa la nanogota. Los resultados obtenidos mediante trayectorias clásicas del mismo proceso de colisión utilizando una nanogota con un átomo de oro inmerso, muestran indicios de que el proceso de frenado de la impureza está fuertemente relacionado con esta “onda de choque”, y hace necesario utilizar gotas de mayor tamaño o velocidades de colisión más bajas.

3DM	3D Morse <i>Morse 3D</i>
BF	Bloch Functions <i>Funciones de Bloch</i>
BLYP	The functional with B88 exchange and LYP correlation <i>El funcional con intercambio B88 y correlación LYP</i>
BO	Born-Oppenheimer
BSSE	Basis Set Superposition Error <i>Error de Superposición de la Base</i>
CBS	Complete Basis Set <i>Límite de Base Infinita</i>
CC	Coupled-Cluster <i>Agregados (Clusters) acoplados</i>
CCSD	Coupled-Cluster including Singles and Double excitations <i>Clusters Acoplados incluyendo Simples y Dobles excitaciones</i>
CF	Corrugation Function <i>Función de corrugación</i>
CRYSTAL	General-purpose program for the study of crystalline solids
CM	Corrugated Morse <i>Morse corrugado</i>
CT	Classical Trajectories <i>Trayectorias clásicas</i>
DFT	Density Functional Theory <i>Teoría del funcional de la densidad</i>
DMC	Diffusion Monte-Carlo <i>Método de Monte-Carlo difusivo</i>
DOS	Density of states <i>Densidad de estados</i>
ECF	Effective Corrugation Function <i>Función de corrugación efectiva</i>

ESPRESSO	Integrated suite of Open-Source computer codes for electronic-structure calculations and materials modeling at the nanoscale.
GAMESS	The General Atomic and Molecular Electronic Structure System
ENMO	Electronic and Nuclear Molecular Orbital <i>Orbital molecular electrónico y nuclear</i>
FAD	Fast Atom Diffraction <i>Difracción de átomos rápidos</i>
FCI	Full Configuration Interaction <i>Interacción completa de configuraciones</i>
FCI-NO	Full Configuration Interaction for Nuclear Orbitals <i>Interacción completa de configuraciones para orbitales nucleares</i>
FFT	Fast Fourier Transform <i>Transformada rápida de Fourier</i>
GGA	Generalized Gradient Approximation <i>Aproximación del gradiente generalizado</i>
HAS	Helium Atom Scattering <i>Dispersión de átomos de helio</i>
HF	Hartree-Fock
HWC	Hard Wall Corrugated <i>Pared rígida corrugada</i>
IE	Interaction Energy <i>Energía de interacción</i>
LAP	Lateral Average Potential <i>Promedio lateral del potencial</i>
LF	Laboratory frame <i>Sistema de referencia de laboratorio</i>
LJ	Lennard-Jones
LMOEDA	Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis <i>Análisis de descomposición de la energía con orbitales moleculares localizados</i>
LMP2	Second order local Møller-Plesset perturbation theory <i>Método Møller-Plesset de segundo orden con orbitales localizados</i>
MBE	Many-Body expansion <i>Expansión a varios cuerpos</i>
MBTP	Many-Body Perturbation Theory <i>Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos</i>
MCC	Molecular Coupled Cluster <i>Cluster molecular acoplado</i>
MCMO	MultiComponent Molecular Orbital <i>Orbital molecular multicomponente</i>
MCSCF	Multi-configurational self-consistent field <i>Campo autoconsistente multiconfiguracional</i>
MF	Molecular frame <i>Sistema de referencia molecular</i>

MOLPRO	Complete system of ab initio programs for molecular electronic structure calculations
MP2	Second order Møller-Plesset perturbation theory <i>Método Møller–Plesset de segundo orden</i>
MRCI	Multireference configuration interaction <i>Interacción de configuraciones multireferencial</i>
NEO	The Nuclear-Electronic Orbital Method <i>Método del orbital nuclear y electrónico</i>
NIST	National Institute of Standards and Technology
NQE	Nuclear Quantum Effects <i>Efectos cuánticos nucleares</i>
PAW	Projector augmented wave method <i>Método de proyección de la función de onda (aumentado)</i>
PBE	The Perdew-Burke-Ernzerhof functional <i>El funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
PBE0	The Perdew-Burke-Ernzerhof’s hybrid scheme using PBE exchange and correlation functionals <i>El funcional híbrido de Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
PEC	Potential Energy Curve <i>Curva de Energía Potencial</i>
PES	Potential Energy Surface <i>Superficie de Energía Potencial</i>
PIMC	Path integral Monte Carlo <i>Integrales de camino “Monte-Carlo”</i>
PW91	The Perdew-Wang 1991 gradient-corrected correlation functional <i>El funcional Perdew–Wang 1991</i>
PWGGA	The Perdew–Wang generalized gradient-corrected functional <i>El funcional de gradiente corregido de Perdew–Wang</i>
RHF	Restricted Hartree–Fock method <i>El método de Hartree–Fock restringido</i>
ROHF	Restricted open-shell Hartree–Fock <i>Método Hartree–Fock restringido de capa abierta</i>
SAPT	Symmetry-Adapted Perturbation Theory <i>Teoría de perturbaciones adaptada a la simetría</i>
SCF	Self-Consistent Field Method <i>Método de campo autoconsistente</i>
TDDFT	Time-dependent Density Functional Theory <i>Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo</i>
UHF	Unrestricted Hartree–Fock method <i>Método Hartree–Fock no restringido</i>
VASP	The Vienna Ab initio simulation package
XML	Extensible Markup Language <i>Lenguaje de marcado extensible</i>

- i) N. F. Aguirre, E. F. Posada, A. Reyes, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, A. O. Mitrushchenkov, and M. P. de Lara-Castells. Including nuclear quantum effects into highly correlated electronic structure calculations *Physical Chemistry Chemical Physics*, enviado, (2012).
- ii) M. P. de Lara-Castells, N.F. Aguirre, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov. A full-configuration-interaction nuclear orbital approach and application for small doped he clusters. *AIP proceedings*, en imprenta, (2012).
- iii) M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, P. Villarreal, G. Delgado Barrio, and A. O. Mitrushchenkov. Quantum solvent states and rovibrational spectra of small doped 3 He clusters through the full-configuration-interaction nuclear orbital approach: The $^3\text{He}_N\text{-Cl}_2(X)$ case ($N \leq 4$). *The Journal of Chemical Physics*, **132** (2010) 194313–14
- iv) N. F. Aguirre, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, A. O. Mitrushchenkov, and M. P. de Lara-Castells. Unravelling Coriolis temperature-dependent effects on doped helium clusters: Vib-rotational Raman spectra of $^3,^4\text{He}_4\text{-Cl}_2(X)$. *Chemical Physics Letters*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.048>, aceptado, (2012).
- v) M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, A. O. Mitrushchenkov. Physisorption of helium on a $\text{TiO}_2(110)$ surface: Periodic and finite cluster approaches. *Chemical Physics*, **399** (2012) 272-280.
- vi) N. F. Aguirre, D. Mateo, A. O. Mitrushchenkov, M. Pi, and M. P. de Lara-Castells. Helium mediated deposition: Modeling the $\text{He-TiO}_2(110)\text{-(1}\times\text{1)}$ interaction potential and application to the collision of a helium droplet from density functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **136** (2012) 124703–14.

Artículo seleccionado para el *Vir. J. Nan. Sci. & Tech.* – Abril 9, 2012.
Vol. **25** No. 15, SURFACE AND INTERFACE PROPERTIES

Bibliografía

- [1] J. P. Toennies and A. F. Vilesov. Superfluid helium droplets: A uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**:2622, 2004.
- [2] J. P. Toennies, A. F. Vilesov, and K. B. Whaley. Superfluid Helium Droplets: An Ultracold Nanolaboratory. *Physics Today*, **54**:31–37, 2001.
- [3] C. Callegari and W. E. Ernst. Helium Droplets as Nanocryostats for Molecular Spectroscopy—from the Vacuum Ultraviolet to the Microwave Regime. In *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, **2011**.
- [4] E. Loginov, L. F. Gomez, and A. F. Vilesov. Surface Deposition and Imaging of Large Ag Clusters Formed in He Droplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**:7199–7204, 2011.
- [5] L. F. Gomez, E. Loginov, and A. F. Vilesov. Traces of Vortices in Superfluid Helium Droplets. *Physical Review Letters*, **108**:155302, 2012.
- [6] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, **48**:53–229, 2003.
- [7] M. Cafiero, S. Bubin, and L. Adamowicz. Non-Born–Oppenheimer calculations of atoms and molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**:1491–1501, 2003.
- [8] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima. Simultaneous Analytical Optimization of Variational Parameters in Gaussian-type Functions with Full Configuration Interaction of Multicomponent Molecular Orbital Method by Elimination of Translational and Rotational Motions: Application to Isotopomers of the Hydrogen Molecule. *The Journal of Chemical Physics*, **128**:164118–9, 2008.
- [9] M. Hoshino and H. Nakai. Elimination of Translational and Rotational Motions in Nuclear Orbital plus Molecular Orbital Theory: Application of Möller–Plesset Perturbation Theory. *The Journal of Chemical Physics*, **124**:194110–10, 2006.

-
- [10] C. Ko, M. V. Pak, C. Swalina, and S. Hammes-Schiffer. Alternative wavefunction ansatz for including explicit electron-proton correlation in the nuclear-electronic orbital approach. *The Journal of Chemical Physics*, **135**:054106–13, 2011.
- [11] R. Flores-Moreno, V. G. Zakrzewski, and J. V. Ortiz. Assessment of transition operator reference states in electron propagator calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **127**:134106–8, 2007.
- [12] J. Navarro, D. Mateo, M. Barranco, and A. Sarsa. Mg impurity in helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, **136**:054301–9, 2012.
- [13] M. Barranco, R. Guardiola, S. Hernández, R. Mayol, J. Navarro, and M. Pi. Helium Nanodroplets: An Overview. *Journal of Low Temperature Physics*, **142**:1–81, 2006.
- [14] D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek. Role of Boson-Fermion Statistics on the Raman Spectra of Br₂(X) in Helium Clusters. *Physical Review Letters*, **93**:053401, 2004.
- [15] M. P. de Lara-Castells, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek. Energies and density distributions of ⁴He_N clusters doped with Br₂(X): A Hartree-like approach. *Physical Review A*, **71**:033203, 2005.
- [16] M. P. de Lara-Castells, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, and A. O. Mitrushchenkov. An optimized full-configuration-interaction nuclear orbital approach to a “hard-core” interaction problem: Application to ³He_N-Cl₂(X) clusters ($N \leq 4$). *The Journal of Chemical Physics*, **131**:194101–13, 2009.
- [17] M.P. de Lara-Castells and A.O. Mitrushchenkov. Collective Bosonic Excitations in Doped para-H₂ Clusters through the Full-Configuration-Interaction Nuclear Orbital Approach. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**:2145–2151, 2011.
- [18] U. Birkenheuer, P. Fulde, and H. Stoll. A Simplified Method for the Computation of Correlation Effects on the Band Structure of Semiconductors. *Theoretical Chemistry Accounts*, **116**:398–403, 2006.
- [19] M.P. de Lara-Castells and A. O. Mitrushchenkov. A Finite Cluster Approach to an Extended Transition Metal Oxide: A Wave Function Based Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**:17540–17557, 2011.
- [20] R. Martínez-Casado, B. Meyer, S. Miret-Artés, F. Traeger, and C. Wöll. Diffraction patterns of He atoms from the MgO(100) surface calculated by the close-coupling method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**:305006, 2007.
- [21] D. Mateo, D. Jin, M. Barranco, and M. Pi. Excited electron-bubble states in superfluid ⁴He: A time-dependent density functional approach. *The Journal of Chemical Physics*, **134**:044507–9, 2011.
- [22] R. P Bell. *The Tunnel Effect in Chemistry*. Chapman and Hall, **1980**.

- [23] M. Ben-Nun and T. J. Martínez. Semiclassical Tunneling Rates from Ab Initio Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**:6055–6059, 1999.
- [24] S. Grebeney, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment. *Science*, **279**:2083–2086, 1998.
- [25] S. Grebeney, M. Hartmann, M. Havenith, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. The Rotational Spectrum of Single OCS Molecules in Liquid ^4He Droplets. *The Journal of Chemical Physics*, **112**:4485–4495, 2000.
- [26] I. L. Thomas. Protonic Structure of Molecules. I. Ammonia Molecules. *Physical Review*, **185**:90–94, 1969.
- [27] I. L. Thomas and H. W. Joy. Protonic Structure of Molecules. II. Methodology, Center-of-Mass Transformation, and the Structure of Methane, Ammonia, and Water. *Physical Review A*, **2**:1200–1208, 1970.
- [28] H. J. Monkhorst. Chemical Physics without the Born-Oppenheimer Approximation: The Molecular Coupled-Cluster Method. *Physical Review A*, **36**:1544–1561, 1987.
- [29] S. Bubin, M. Cafiero, and L. Adamowicz. Non-Born–Oppenheimer Variational Calculations of Atoms and Molecules with Explicitly Correlated Gaussian Basis Functions. In *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [30] E. Mátyus and M. Reiher. Molecular structure calculations: A unified quantum mechanical description of electrons and nuclei using explicitly correlated Gaussian functions and the global vector representation. *The Journal of Chemical Physics*, **137**:024104–17, 2012.
- [31] A. D. Bochevarov, E. F. Valeev, and C. David S. The electron and nuclear orbitals model: current challenges and future prospects. *Molecular Physics*, **102**:111–123, 2004.
- [32] M. Goli and S. Shahbazian. The two-component quantum theory of atoms in molecules (TC-QTAIM): foundations. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, **131**:1–19, 2012.
- [33] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi. An extension of ab initio molecular orbital theory to nuclear motion. *Chemical Physics Letters*, **290**:437–442, 1998.
- [34] H. Nakai. Nuclear orbital plus molecular orbital theory: Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born–Oppenheimer approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**:2849–2869, 2007.
- [35] S. P. Webb, T. Iordanov, and S. Hammes-Schiffer. Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: Incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **117**:4106–4118, 2002.

- [36] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, **14**:1347–1363, 1993.
- [37] J. H. Skone, M. V. Pak, and S. Hammes-Schiffer. Nuclear-electronic orbital nonorthogonal configuration interaction approach. *The Journal of Chemical Physics*, **123**:134108–8, 2005.
- [38] C. Swalina, M. V. Pak, and S. Hammes-Schiffer. Alternative formulation of many-body perturbation theory for electron–proton correlation. *Chemical Physics Letters*, **404**:394–399, 2005.
- [39] J. F. Capitani, R. F. Nalewajski, and R. G. Parr. Non-Born-Oppenheimer density functional theory of molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, **76**:568–573, 1982.
- [40] M. V. Pak, A. Chakraborty, and S. Hammes-Schiffer. Density Functional Theory Treatment of Electron Correlation in the Nuclear-Electronic Orbital Approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, **111**:4522–4526, 2007.
- [41] T. Udagawa and M. Tachikawa. H/D isotope effect on porphine and porphycene molecules with multicomponent hybrid density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, **125**:244105–9, 2006.
- [42] S. A. González, N. F. Aguirre, and A. Reyes. Theoretical Investigation of Isotope Effects: The Any-Particle Molecular Orbital Code. *International Journal of Quantum Chemistry*, **108**:1742–1749, 2008.
- [43] S. A. González and A. Reyes. Nuclear quantum effects on the He_2H^+ complex with the nuclear molecular orbital approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, **110**:689–696, 2010.
- [44] R. Flores-Moreno, S. A. González, N. F. Aguirre, E. F. Posada, J. Romero, F. Moncada, M. Diaz-Tinoco, K. Pineda-Urbina, and A. Reyes. Lowdin: A general code for the treatment of any quantum particle, <https://sites.google.com/site/lowdinproject/home>, 2011.
- [45] J. Romero, E. Posada, R. Flores-Moreno, and A. Reyes. A generalized any particle propagator theory: Assessment of nuclear quantum effects on electron propagator calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **137**:074105–9, 2012.
- [46] N. F. Aguirre, E. F. Posada, A. Reyes, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, A. O. Mitrushchenkov, and M. P. de Lara-Castells. Including nuclear quantum effects into highly correlated electronic structure calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, submitted, 2012.
- [47] S. Obara and A. Saika. Efficient Recursive Computation of Molecular Integrals over Cartesian Gaussian Functions. *The Journal of Chemical Physics*, **84**:3963–3974, 1986.
- [48] R. Ahlrichs. A simple algebraic derivation of the Obara–Saika scheme for general two-electron interaction potentials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**:3072–3077, 2006.

- [49] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. K. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and Wolf A. MOLPRO, version 2009.1, a package of ab initio programs. <http://www.molpro.net>.
- [50] S.F. Boys and F. Bernardi. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Molecular Physics*, **19**:553–566, 1970.
- [51] H. Nakai. Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born–Oppenheimer approximation: Ab initio NO+MO/HF theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, **86**:511–517, 2002.
- [52] L. Fei, G. C. McBane, K. Geunsik, G. F. Clayton, and G. W. Ronald. The weakest bond: Experimental observation of helium dimer. *The Journal of Chemical Physics*, **98**:3564–3567, 1993.
- [53] M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, and A. O. Mitrushchenkov. Physisorption of helium on a TiO₂(110) surface: Periodic and finite cluster approaches. *Chemical Physics*, **399**:272–280, 2012.
- [54] R. A. Aziz and M. J. Slaman. An examination of ab initio results for the helium potential energy curve. *The Journal of Chemical Physics*, **94**:8047–8053, 1991.
- [55] W. Cencek, M. Przybytek, J. Komasa, J. B. Mehl, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium. *The Journal of Chemical Physics*, **136**:224303–31, 2012.
- [56] J. Komasa, W. Cencek, and J. Rychlewski. Adiabatic corrections of the helium dimer from exponentially correlated Gaussian functions. *Chemical Physics Letters*, **304**:293–298, 1999.
- [57] M. T. Van, A. K. Wilson, and T. H. Dunning JR. Benchmark Calculations with Correlated Molecular Wavefunctions. XIII. Potential Energy Curves for He₂, Ne₂ and Ar₂ using Correlation Consistent Basis Sets through Augmented Sextuple Zeta. *Molecular Physics*, **96**:529–547, 1999.
- [58] T. Kento and M. Kazuhide. Full-variational treatment of GTF basis sets for molecular orbitals: application to interactions in the helium dimer under an electrostatic field. *Chemical Physics Letters*, **298**:293–301, 1998.
- [59] S. Leu and C. Mou. Floating spherical Gaussian orbitals based quantum Monte Carlo method in molecular electronic calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **101**:5910–5918, 1994.
- [60] S. T. Kim and S. L. Lee. Ab Initio Study of He₂H⁺ and Ne₂H⁺: Accurate Structure and Energetics. *The Journal of Chemical Physics*, **110**:4413–4418, 1999.

-
- [61] I. Baccarelli, F. A. Gianturco, and F. Schneider. Stability and Fragmentation of Protonated Helium Dimers from ab Initio Calculations of Their Potential Energy Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, **101**:6054–6062, 1997.
- [62] A. N. Panda and N. Sathyamurthy. Bound and Quasibound States of He_2H^+ and He_2D^+ . *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**:7125–7131, 2003.
- [63] J. Liang, C. Yang, L. Wang, and Q. Zhang. A new analytical potential energy surface for the singlet state of He_2H^+ . *The Journal of Chemical Physics*, **136**:094307–5, 2012.
- [64] J. S. Lee and Don Secrest. A calculation of the rotation–vibration states of He_2H^+ . *The Journal of Chemical Physics*, **85**:6565–6575, 1986.
- [65] S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, and L. Adamowicz. Non-adiabatic corrections to the energies of the pure vibrational states of H_2 . *Chemical Physics Letters*, **477**:12–16, 2009.
- [66] M. Stanke, S. Bubin, M. Molski, and L. Adamowicz. Non-Born-Oppenheimer calculations of the lowest vibrational energy of HD including relativistic corrections. *Physical Review A*, **79**:032507, 2009.
- [67] S. Bubin, M. Stanke, and L. Adamowicz. Accurate non-Born-Oppenheimer calculations of the complete pure vibrational spectrum of D_2 with including relativistic corrections. *The Journal of Chemical Physics*, **135**:074110–5, 2011.
- [68] S. Bubin, M. Stanke, M. Molski, and L. Adamowicz. Accurate non-Born-Oppenheimer calculations of the lowest vibrational energies of and with including relativistic corrections. *Chemical Physics Letters*, **494**:21–25, 2010.
- [69] Gerhard Herzberg and K. P. Huber. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules v. 4*. Kluwer Academic Publishers, 2 edition, **1979**.
- [70] I. Vasiliev and J. R. Chelikowsky. Real-space calculations of atomic and molecular polarizabilities using asymptotically correct exchange-correlation potentials. *Physical Review A*, **82**:012502, 2010.
- [71] J. B. Nelson and G. C. Tabisz. Intracollisional interference in the pure rotational spectrum of HD: Determination of the permanent electric dipole moment. *Physical Review A*, **28**:2157–2161, 1983.
- [72] L. A. Surin, A. V. Potapov, B. S. Dumesht, S. Schlemmer, Y. Xu, P. L. Raston, and W. Jäger. Rotational Study of Carbon Monoxide Solvated with Helium Atoms. *Physical Review Letters*, **101**:233401, 2008.
- [73] J. Navarro and A. Polls. *Microscopic Quantum Many-Body Theories and Their Applications: Proceedings of a European Summer School, Held at Valencia, Spain, 8-19 September 1997*. Springer, 1 edition, 1998.
- [74] E. Krotscheck and J. Navarro. *Microscopic Approaches to Quantum Liquids in Confined Geometries*. World Scientific Pub Co Inc, 1 edition, 2004.
- [75] R. P. Feynman. Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics. *Reviews of Modern Physics*, **20**:367–387, 1948.

- [76] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. 1965.
- [77] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, **136**:B864–B871, 1964.
- [78] F. Dalfovo, A. Lastri, L. Pricauenko, S. Stringari, and J. Treiner. Structural and dynamical properties of superfluid helium: A density-functional approach. *Physical Review B*, **52**:1193–1209, 1995.
- [79] J. Dupont-Roc, M. Himbert, N. Pavloff, and J. Treiner. Inhomogeneous liquid ^4He : A density functional approach with a finite-range interaction. *Journal of Low Temperature Physics*, **81**:31–44, 1990.
- [80] A. Hernando, E. S. Hernández, R. Mayol, and M. Pi. Helium in polygonal nanopores at zero temperature: Density functional theory calculations. *Physical Review B*, **77**:195431, 2008.
- [81] Martí Pi, Ricardo Mayol, and Manuel Barranco. Structure of Large ^3He – ^4He Mixed Drops around a Dopant Molecule. *Physical Review Letters*, **82**:3093–3096, 1999.
- [82] R. Mayol, F. Ancilotto, M. Barranco, O. Bünermann, M. Pi, and F. Stienkemeier. Alkali Atoms attached to ^3He Nanodroplets. *Journal of Low Temperature Physics*, **138**:229–234, 2005.
- [83] D. Mateo, M. Pi, and M. Barranco. Evolution of the excited electron bubble in liquid ^4He and the appearance of fission-like processes. *Physical Review B*, **81**:174510, 2010.
- [84] S. Stringari. Density Functional Approach to the Magnetic Properties of Liquid ^3He . *Europhysics Letters (EPL)*, **2**:639–646, 1986.
- [85] M. Barranco, D. M. Jezek, E. S. Hernández, J. Navarro, and Ll. Serra. A density functional for liquid ^3He . *Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, **28**:257–267, 1993.
- [86] S. M. Gatica, E. S. Hernández, and J. Navarro. Spin-polarized ^3He in a density-functional frame. *Physical Review B*, **58**:12300–12306, 1998.
- [87] M. P. de Lara-Castells, N.F. Aguirre, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov. A Full-Configuration-Interaction Nuclear Orbital approach and application for small doped He clusters. *AIP proceedings*, in press, 2012.
- [88] N. F. Aguirre, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, A. O. Mitrushchenkov, and M. P. de Lara-Castells. Unravelling Coriolis temperature-dependent effects on doped helium clusters: Vib-rotational Raman spectra of $^3,^4\text{He}_4\text{-Cl}_2(X)$. *Chemical Physics Letters*, accepted, 2012.
- [89] P. Villarreal, O. Roncero, and G. Delgado-Barrio. Energy levels and structure of tetra-atomic van der Waals clusters. *The Journal of Chemical Physics*, **101**:2217–2230, 1994.

-
- [90] M. P. de Lara-Castells, A. O. Mitrushchenkov, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal. Using a Jacobi–Davidson “Nuclear Orbital” Method for Small Doped ^3He Clusters. *Few-Body Systems*, **45**:233–236, 2009.
- [91] J. Fernández Rico, J. M. García de la Vega, M. Paniagua, and J. I. Fernández-Alonso. An economical technique for forcing convergence in conventional SCF methods. *The Journal of Chemical Physics*, **79**:4407–4411, 1983.
- [92] M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov. A full-configuration interaction “nuclear orbital” method to study doped clusters ($N \leq 4$). *The Journal of Chemical Physics*, **125**:221101–4, 2006.
- [93] M. P. De Lara Castells, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, and A. O. Mitrushchenkov. Microscopic description of small doped ^3He clusters through the full-configuration-interaction nuclear orbital approach: The $^3\text{He}_N\text{-Br}_2(X)$ case revisited. *International Journal of Quantum Chemistry*, **111**:406–415, 2011.
- [94] M.P. de Lara-Castells and A. O. Mitrushchenkov. The full-configuration interaction “nuclear orbital” implementation. *En preparación*, 2012.
- [95] D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di. Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek. Raman spectra of $(\text{He})_N\text{-Br}_2(X)$ clusters: The role of boson/fermion statistics in a quantum solvent. *The Journal of Chemical Physics*, **121**:2975–2984, 2004.
- [96] Hélène Lefebvre-Brion and Robert W. Field. *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*. Academic Press, **1986**.
- [97] Richard N. Zare. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. Wiley-Interscience, 1 edition, **1988**.
- [98] O. Roncero, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, T. Stoeklin, A. Voronin, and J. C. Rayez. Exact, Born–Oppenheimer, and quantum-chemistry-like calculations in helium clusters doped with light molecules: The $\text{He}_2\text{N}_2(X)$ system. *The Journal of Chemical Physics*, **128**:164313–9, 2008.
- [99] M. P. de Lara–Castells, R. Prosimiti, D. López–Durán, G. Delgado–Barrio, P. Villarreal, F. A. Gianturco, and J. Jellinek. Doped helium clusters analyzed through quantum chemistry methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**:2902–2921, 2007.
- [100] NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [101] D. G. Truhlar. Finite difference boundary value method for solving one-dimensional eigenvalue equations. *Journal of Computational Physics*, **10**:123–132, 1972.
- [102] G. Maroulis. Accurate dipole polarizability for $\text{Cl}_2(X^1\Sigma_g^+)$. *Molecular Physics*, **77**:1085–1094, 1992.
- [103] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, and C. E. Young. Energy Distribution Among Products of Exothermic Reactions. II. Repulsive, Mixed, and Attractive Energy Release. *The Journal of Chemical Physics*, **44**:1168–1184, 1966.

-
- [104] J. C. Tully. Diatomics-in-molecules potential energy surfaces. I. First-row triatomic hydrides. *The Journal of Chemical Physics*, **58**:1396–1410, 1973.
- [105] K.S. Sorbie and J.N. Murrell. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. *Molecular Physics*, **29**:1387–1407, 1975.
- [106] F. Pirani, D. Cappelletti, and G. Liuti. Range, strength and anisotropy of intermolecular forces in atom–molecule systems: an atom–bond pairwise additivity approach. *Chemical Physics Letters*, **350**:286–296, 2001.
- [107] S. M. Cybulski and J. S. Holt. Ab initio potential energy surfaces for He–Cl₂, Ne–Cl₂, and Ar–Cl₂. *The Journal of Chemical Physics*, **110**:7745–7755, 1999.
- [108] S. Grimme. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, **25**:1463–1473, 2004.
- [109] J. A. Beswick and G. Delgado-Barrio. Influence of rotation on the vibrational predissociation of the van der Waals molecule HeI₂. *The Journal of Chemical Physics*, **73**:3653–3659, 1980.
- [110] T. Takayanagi, M. Shiga, and T. Taketsugu. Development of a three-dimensional *ab-initio* potential energy surface for the He–Cl₂(*X*) system and its application to solvation structures in the He_{*n*}Cl₂ clusters. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **04**:197–207, 2005.
- [111] M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, and A. O. Mitrushchenkov. Quantum solvent states and rovibrational spectra of small doped ³He clusters through the full-configuration-interaction nuclear orbital approach: The ³He_{*N*}–Cl₂(*X*) case (*N* ≤ 4). *The Journal of Chemical Physics*, **132**:194313–14, 2010.
- [112] Boris G. Sartakov, J. Peter Toennies, and Andrey F. Vilesov. Infrared spectroscopy of carbonyl sulfide inside a pure ³He droplet. *The Journal of Chemical Physics*, **136**:134316–8, 2012.
- [113] A.R.W. Mc Kellar. Tunable diode laser spectroscopy of helium clusters. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **90**:213–225, 2008.
- [114] T. Fleig and C. M. Marian. Ab Initio Calculation of Ω-Splittings and Rovibronic States of the PtH and PtD Molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **178**:1–9, 1996.
- [115] G. Benedek, G. Brusdeylins, V. Senz, J. G. Skofronick, J. P. Toennies, F. Traeger, and R. Vollmer. Helium atom scattering study of the surface structure and dynamics of in situ cleaved MgO(001) single crystals. *Physical Review B*, **64**:125421, 2001.
- [116] Victor E. Henrich and P. A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, **1996**.
- [117] C. Pisani, L. Maschio, S. Casassa, M. Halo, M. Schütz, and D. Usvyat. Periodic local MP2 method for the study of electronic correlation in crystals: Theory and preliminary applications. *Journal of Computational Chemistry*, **29**:2113–2124, 2008.

- [118] S. Hirata, R. Podeszwa, M. Tobita, and R. J. Bartlett. Coupled-cluster singles and doubles for extended systems. *The Journal of Chemical Physics*, **120**:2581–2592, 2004.
- [119] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, **92**:246401, 2004.
- [120] N. F. Aguirre, D. Mateo, A. O. Mitrushchenkov, M. Pi, and M. P. de Lara-Castells. Helium mediated deposition: Modeling the He-TiO₂(110)-(1x1) interaction potential and application to the collision of a helium droplet from density functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **136**:124703–14, 2012.
- [121] R. Roetti R. Orlando C. M. Zicovich-Wilson F. Pascale B. Civalleri K. Doll N. M. Harrison I. J. Bush P. D’Arco R. Dovesi, V. R. Saunders and M. Llunell. *CRYSTAL09 User’s Manual*. University of Torino, 2009.
- [122] J. Muscat. *The phase stability, surface structure and defect chemistry of titanium dioxide techniques*. PhD thesis, University of Manchester, **1998**.
- [123] D. E. Woon and T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *The Journal of Chemical Physics*, **100**:2975–2988, 1994.
- [124] W. Busayaporn, X. Torrelles, A. Wander, S. Tomić, A. Ernst, B. Montanari, N. M. Harrison, O. Bikondoa, I. Joumard, J. Zegenhagen, G. Cabailh, G. Thornton, and R. Lindsay. Geometric structure of TiO₂(110)(1x1): Confirming experimental conclusions. *Physical Review B*, **81**:153404, 2010.
- [125] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Comparative DFT Study of van der Waals Complexes: Rare-Gas Dimers, Alkaline-Earth Dimers, Zinc Dimer, and Zinc-Rare-Gas Dimers. *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**:5121–5129, 2006.
- [126] J. R. B. Gomes and J. P. Prates Ramalho. Adsorption of Ar atoms on the relaxed defect-free TiO₂(110) surface. *Physical Review B*, **71**:235421, 2005.
- [127] J.R.B. Gomes, J.P. Prates Ramalho, and F. Illas. Adsorption of Xe atoms on the TiO₂(110) surface: A density functional study. *Surface Science*, **604**:428–434, 2010.
- [128] M C Righi and M Ferrario. Potential energy surface for rare gases adsorbed on Cu(111): parameterization of the gas/metal interaction potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**:305008, 2007.
- [129] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, **132**:154104, 2010.
- [130] Y. Zhang and W. Yang. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Physical Review Letters*, **80**:890–890, 1998.
- [131] Oleg A. Vydrov and Troy Van Voorhis. Nonlocal van der Waals Density Functional Made Simple. *Physical Review Letters*, **103**:063004, 2009.

- [132] D C Langreth, B I Lundqvist, S D Chakarova-Käck, V R Cooper, M Dion, P Hyldgaard, A Kelkkanen, J Kleis, Lingzhu Kong, Shen Li, P G Moses, E Murray, A Puzder, H Rydberg, E Schröder, and T Thonhauser. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**:084203, 2009.
- [133] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, **83**:195131, 2011.
- [134] H. Onishi and Y. Iwasawa. Reconstruction of $\text{TiO}_2(110)$ surface: STM study with atomic-scale resolution. *Surface Science*, **313**:L783–L789, 1994.
- [135] U. Diebold, J. F. Anderson, Kwok-On N., and D. Vanderbilt. Evidence for the Tunneling Site on Transition-Metal Oxides: $\text{TiO}_2(110)$. *Physical Review Letters*, **77**:1322–1325, 1996.
- [136] G. Armand and J. R. Manson. An exact iterative solution of the atom-surface scattering problem for realistic potentials. *Surf. Sci.*, **119**:L299–L306, 1982.
- [137] B. Johnson and R. J. Hinde. Pairwise Additive Model for the He-MgO(100) Interaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**:7112–7119, 2011.
- [138] M. P. de Lara-Castells and J. L. Krause. Theoretical study of the UV-induced desorption of molecular oxygen from the reduced $\text{TiO}_2(110)$ surface. *J. Chem. Phys.*, **118**:5098, 2001.
- [139] T. Bredow. Effect of embedding and cluster size on the ab initio study of potassium adsorption at rutile(110). *International Journal of Quantum Chemistry*, **75**:127–132, 1999.
- [140] F. Rittner, R. Fink, B. Boddenberg, and V. Staemmler. Adsorption of nitrogen on rutile (110): Ab initio cluster calculations. *Physical Review B*, **57**:4160–4171, 1998.
- [141] M. Casarin, C. Maccato, and A. Vittadini. Molecular Chemisorption on $\text{TiO}_2(110)$: A Local Point of View. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**:10745–10752, 1998.
- [142] M. Casarin, C. Maccato, and A. Vittadini. Density functional studies of molecular chemisorption on $\text{TiO}_2(110)$. *Applied Surface Science*, **142**:196–199, 1999.
- [143] M. P. de Lara-Castells, A. O. Mitrushenkov, O. Roncero, and J. L. Krause. Adsorption and nonadiabatic processes in the photodesorption of molecular oxygen from the reduced $\text{TiO}_2(110)$ surface. *Israel Journal of Chemistry*, **45**:59–76, 2005.
- [144] S. Yongprapat, S. Therdthianwong, and C. Kritayakornupong. Ab initio calculations on the early growth state of Pt on $\text{TiO}_2(110)$ rutile and the role of CO molecule. *Computational Materials Science*, **44**:536–541, 2008.
- [145] T. Bredow and G. Pacchioni. Electronic structure of an isolated oxygen vacancy at the $\text{TiO}_2(110)$ surface. *Chemical Physics Letters*, **355**:417–423, 2002.
- [146] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes. *Chemical Reviews*, **94**:1887–1930, 1994.

- [147] A. J. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Intermolecular potentials based on symmetry-adapted perturbation theory with dispersion energies from time-dependent density-functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **123**:214103–14, 2005.
- [148] P. Su and H. Li. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, **131**:014102–15, 2009.
- [149] N. Marzari and D. Vanderbilt. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Physical Review B*, **56**:12847–12865, 1997.
- [150] A. Stoyanova, L. Hozoi, P. Fulde, and H. Stoll. Correlation-induced corrections to the band structure of boron nitride: A wave-function-based approach. *The Journal of Chemical Physics*, **131**:044119, 2009.
- [151] C. M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, and V. R. Saunders. A general method to obtain well localized Wannier functions for composite energy bands in linear combination of atomic orbital periodic calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **115**:9708–9719, 2001.
- [152] Ph. Baranek, C. M. Zicovich-Wilson, C. Roetti, R. Orlando, and R. Dovesi. Well localized crystalline orbitals obtained from Bloch functions: The case of KNbO_3 . *Physical Review B*, **64**:125102, 2001.
- [153] M. P. de Lara-Castells and O. A. Mitrushchenkov. An accurate finite cluster approach to an extended transition metal-oxide: a wave-function-based study.
- [154] Per Christian Hansen. *Rank-Deficient and Discrete Ill-Posed Problems: Numerical Aspects of Linear Inversion*. Society for Industrial and Applied Mathematics, **1987**.
- [155] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 3 edition, 1999.
- [156] Lars Eldén. Algorithms for the regularization of ill-conditioned least squares problems. *BIT*, **17**:134–145, 1977.
- [157] A. Hernando, M. Barranco, R. Mayol, M. Pi, and M. Krośnicki. Absorption spectrum of Ca atoms attached to ^4He nanodroplets. *Physical Review B*, **77**:024513, 2008.
- [158] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, **140**:A1133–A1138, 1965.
- [159] H. S. Ralston, A. & Wilf. *Mathematical Methods For Digital Computers*. John Wiley and Sons, **1967**.
- [160] Luigi Giacomazzi, Flavio Toigo, and Francesco Ancilotto. Dynamics of liquid ^4He in confined geometries from time-dependent density functional calculations. *Physical Review B*, **67**:104501, 2003.
- [161] V. Mozhayskiy, M. N. Slipchenko, V. K. Adamchuk, and A. F. Vilesov. Use of helium nanodroplets for assembly, transport, and surface deposition of large molecular and atomic clusters. *The Journal of Chemical Physics*, **127**:094701–6, 2007.

- [162] G. Guang-Jun and Z. Yi-Gang. Equilibrium molecular dynamics calculation of the bulk viscosity of liquid water. *Molecular Physics*, **99**:283–289, 2001.
- [163] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, **81**:3684–3690, 1984.
- [164] G. E. Johnson, Q. Hu, and J. Laskin. Soft Landing of Complex Molecules on Surfaces. *Annual Review of Analytical Chemistry*, **4**:83–104, 2011.
- [165] V. Franchetti, B. H. Solka, W. E. Baitinger, J. W. Amy, and R. G. Cooks. Soft landing of ions as a means of surface modification. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **23**:29–35, 1977.
- [166] S. A. Miller, H. Luo, S. J. Pachuta, and R. G. Cooks. Soft-Landing of Polyatomic Ions at Fluorinated Self-Assembled Monolayer Surfaces. *Science*, **275**:1447–1450, 1997.
- [167] T. Xiao-Fei, A. Chuan-Lu, A. Yi-Peng, W. Mei-Shan, M. Xiao-Guang, and W. De-Hua. Theoretical characteristics of the bound states of M-X complexes (M = Cu, Ag, and Au, and X = He, Ne, and Ar). *The Journal of Chemical Physics*, **131**:244304–6, 2009.
- [168] P.W. Fowler and Jeremy M. Hutson. A semiempirical model for atom-surface dispersion coefficients. *Surface Science*, **165**:289–302, 1986.
- [169] Vesselin Dimitrov and Sumio Sakka. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I. *Journal of Applied Physics*, **79**:1736–1740, 1996.

Including nuclear quantum effects into highly correlated electronic structure calculations

Néstor F. Aguirre,^a Edwin F. Posada,^b Pablo Villarreal,^a Gerardo Delgado-Barrio,^a Malgorzata Biczysko,^c Alexander Mitrushchenkov,^d Andrés Reyes,^b and María Pilar de Lara-Castells^{*a}

Received Xth XXXXXXXXXX 2012, Accepted Xth XXXXXXXXXX 20XX

First published on the web Xth XXXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

In this paper, we introduce a computational interface between the electronic structure packages MOLPRO and APMO, applying it to three model systems. APMO [González *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, **108**, 1742] is the computational implementation of the the nuclear and electronic molecular orbital approach in which electrons and light nuclei of molecules are described simultaneously with molecular orbitals at Hartree-Fock and second-order Möller-Plesset levels of theory. The APMO-MOLPRO interface allows us to include electron correlation effects with the MOLPRO package, incorporating nuclear quantum effects at Hartree-Fock level of theory with the APMO code. Applications to two (prototypical) model systems are presented to assess the robustness of the computational implementation. In addition, $^4\text{He}_2$ is considered within this framework for the first time.

1 Introduction

It is well known that nuclear quantum effects play a significant role in a wide variety of relevant systems implying light nuclei such as hydrogen-bonded systems and helium droplets. In fact, spectroscopic probes of molecular impurities in helium droplets have shown superfluid (normal fluid) effects manifested in free-rotor-like (hindered-rotor-like) molecular spectra for ^4He (^3He), respectively.¹ Since ^4He atoms are composite spinless bosons while ^3He atoms are fermionic particles with a nuclear spin equal to $1/2$, one fundamental question has concerned the influence of the spin and the anti-symmetry of the fermionic ^3He wave-function in providing such different response to the molecular rotation. Quantum-Chemistry(QC)-like Nuclear-Orbital (NO) approaches, earliest introduced by Jungwirth and Krylov,² map the problem onto an electronic structure-like problem by considering the helium atoms as “pseudo-electrons” and the dopant molecule as a structured pseudo-nucleus, replacing Coulomb interactions by van-der-Waals He-He and He-dopant pair potentials. This way, the dopant molecule is considered as fixed (i.e., assuming the Born-Oppenheimer separation between the nuclear motions of the helium atoms and the dopant), and an expansion over Gaussian-type functions (GTFs) centered on the

dopant can be employed.² Later, this QC-like Nuclear-Orbital (NO) approach was reformulated by separating the center-of-mass (CM) operator from the Hamiltonian (i.e., using internal coordinates) and employing radial basis functions centered on the dopant-He inter-nuclear distance, in contrast with standard electronic structure problems. Within this framework, multi-orbital Hartree and Hartree-Fock (HF) implementations were developed.^{3,4} Hereafter, the Full-Configuration-Interaction Nuclear-Orbital (FCI-NO) approach was designed to deal with ^3He atoms^{5,6} and extended to bosonic ^4He atoms and *para*- H_2 molecules⁷ by some of the authors. The essential merit of these QC-like approaches consists in using nuclear orbitals to describe one-particle helium states so that symmetry (bosonic or/and fermionic) effects can be easily included^{3,5-7} on an equal footing, allowing a natural extension of theoretical concepts that have served molecular structure theory. These approaches rely on the Born-Oppenheimer separation of electronic and nuclear motions so that the nuclear quantum effects (NQE) are introduced sequentially to the calculation of the electronic wave-function.

Theoretical approaches for NQE mainly aimed to describe systems involving hydrogen-bonding, hydrogen transfer processes and small hydrogen-containing molecules have been developed. A number of those methodological implementations use a one-particle (molecular) orbital picture for both electrons and the lightest the nuclei (i.e., proton, deuteron, *etc.*), achieving a simultaneous instead of sequential quantum-mechanical description of these particles. The underlying idea was put forward in the earlier seventies by Thomas and collaborators^{8,9} and applied to methane, ammonia and water, using Slater orbitals for the protons (SNO). It is also worth mention-

^a Instituto de Física Fundamental, CSIC, Serrano 123 28006 Madrid, Spain; Tel: 34-915616800; E-mail: Pilar.deLara.Castells@csic.es

^b Department of Chemistry, Universidad Nacional de Colombia, Av. Cra. #45-03 Bogotá, Colombia

^c Center for Nanotechnology Innovation @NEST, Istituto Italiano di Tecnologia, Piazza San Silvestro 12, I-56127 Pisa, Italy

^d Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

ing the molecular coupled-cluster (MCC) method formulated by Monkhorst in the late eighties,¹⁰ in which the electrons and nuclei are described simultaneously with the coupled-cluster approach.

Over the last years, a renewed interest in nuclear-electron orbital approaches has been raised in order to analyze, for instance, isotope effects and hydrogen tunneling. One of their attractive features is the capability of incorporating finite nuclear mass/isotope and spin statistic effects directly into the electronic wave-function. This is in contrast with Born-Oppenheimer (BO) treatments in which these finite-mass effects are usually incorporated as corrections (either adiabatic or non-adiabatic) to the electronic energies only (see, e.g., Ref. 11). In fact, approaches beyond the BO approximation enabling a simultaneous description of electrons and nuclei are very useful when the nuclear de-localization has a marked influence into the electronic wave-function itself (e.g., proton-coupled electron transfer processes). The most rigorous non-BO methods are aimed to solve the all-particle Schrödinger equation of small atomic and molecular systems as accurately as possible, taking into account the translational and rotational invariance of the molecular Hamiltonian. Within this framework, the methodological contributions from Adamowicz and collaborators have the longest history (for recent reviews, see Refs. 12,13). Starting with the separation of the center-of-mass operator from the molecular Hamiltonian, one key characteristic of these methodological developments is the employment of explicitly correlated Gaussian (ECG) basis functions depending on the inter-particle quantum modes.¹² The total wavefunction is then obtained by minimizing the energy functional through the variational principle. Following these ideas, Mátyus and Reiher have very recently developed a new numerical approach,¹⁴ obtaining rotational-vibrational-electronic energy levels with “spectroscopic accuracy”.

Another branch of non-BO methodologies employs the same strategies and basis-type functions of standard electronic structure calculations for the lightest nuclei, fixing the positions of heavier nuclei which are then treated “à la Born Oppenheimer”. An overview of these methodologies has been provided by Sherrill and collaborators¹⁵ and, very recently, by Goli and Shahbazian.¹⁶ They are known by different acronyms such as MCMO, NOMO, NEO, and APMO, as described below. A scheme considering the most popular approaches and illustrating their evolution over the time is shown in Figure 1. All of them employ GTFs to expand the one-particle orbitals of electrons and quantum nuclei, as in standard molecular orbital calculations, constructing Slater determinants and permanents for fermionic and bosonic quantum particles, respectively. The zeroth-order electronic-nuclear wavefunction is then written as the product of these determinants and permanents. In what follows, adopting the same

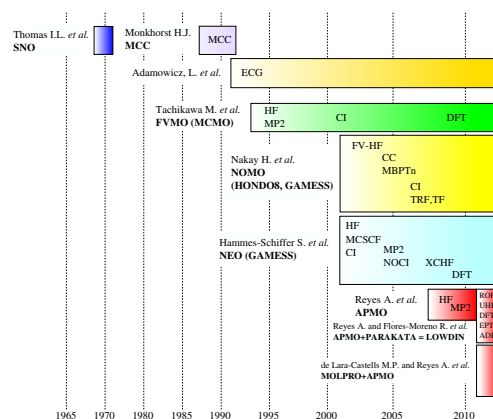


Fig. 1 (color online) Scheme illustrating the evolution over the time of methodological and computational ENMO implementations.

term used by Sherrill and collaborators,¹⁵ these approaches will be referred to as electronic and nuclear molecular orbital (ENMO) approaches. To our knowledge, the multi-component molecular orbital (MCMO) method, introduced by Tachikawa and collaborators,¹⁷ represents the earliest ENMO-type contribution (for recent revisions see Refs. 18,19). A few years later, the so-called nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) method was devised by Nakai and collaborators^{20,21} which, in contrast with the original MCMO implementation, allows the subtraction of translational and rotational contributions from the molecular Hamiltonian (i.e., the translational-rotational-free (TRF) NOMO version²¹). One appealing feature of the MCMO implementation consists in allowing a *fully variational* (FV) treatment of nuclear GTFs (i.e., the optimization of both exponents and centers), and the approach is termed FVMO-NOMO. Post-HF treatments such as the configuration interaction (CI) and second-order Möller-Plesset (MP2) have been included in both NOMO and MCMO implementations. The NOMO implementation was also extended to incorporate coupled-cluster (CC) approaches and many-body perturbation theory (MBPT).

Parallel computational and methodological developments have been carried out by Hammes-Schiffer and collaborators over the last ten years,²² with their ENMO-type method termed the nuclear-electronic orbital (NEO) approach, which is implemented into the GAMESS suite of programs.²³ Starting with the HF approximation for both electrons and nuclei,^{22,24,25} their current implementation allows to include the electron-nuclear correlation either with explicitly correlated Gaussians (the NEO-XCHF and -XCHF2 versions^{26,27}) or using variational and perturbative post-HF methods such as non-orthogonal CI (NOCI),²⁸ self-consistent-field multi-configurational (MCSCF), and MP2 approaches.²⁹ Aimed to describe large molecular aggregates, multicomponent density-

functional theory (DFT), firstly proposed by Parr et al. in the earlier eighties,³⁰ has been included in NEO³¹ and MCMO³² implementations.

More recently, the any particle molecular orbital APMO code^{33–37} was developed by some of the current authors. Restricted HF (RHF) equations were implemented in the original code³³ which was further extended to include inter-particle correlations at MP2 level³⁴, and to remove the translational contamination at HF level.³⁸ The main originality of the APMO implementation lies in its capability of describing systems containing any combination of quantum species (*e.g.*, different isotopes), paving the way for dealing with exotic species such as positronic and muonic molecules and atoms.³⁸ Further extensions with the PARAKATA code³⁹ (the LOWDIN package⁴⁰) allow to describe the quantum particles with the unrestricted-HF approximation and using either density functional theory (DFT) or auxiliary perturbation theory (ADPT), and to carry out calculations with electron propagator theory (EPT).⁴¹

In this work, we present the first applications of the APMO-MOLPRO interface. This interface is aimed to include nuclear quantum effects (NQE) into standard calculations with the general-purpose MOLPRO package of programs,⁴² which has a rich tool-box of different methods to accurately treat both dynamic correlation and complicated multi-reference or open-shell cases. The lightest nuclei are then described at RHF level of theory with the APMO code. This interface is applied to three model systems: the ⁴He₂ dimer, [He-H-He]⁺, [He-D-He]⁺, and [He-T-He]⁺ isotopomers, and molecular hydrogen along with its isotopomers. The paper is structured as follows. The next section outlines the methodological approach. Section 3 presents the application of the APMO-MOLPRO interface to the above mentioned model systems. Section 4 closes with a summary and points out possible directions for future applications and extensions.

2 Methodological background

With the aim of unifying the notation, we first outline the expressions used in a conventional electronic structure calculation at HF level of theory. Considering the particular case of a closed-shell molecule with \mathcal{N} nuclei and N electrons, the HF wave-function is expressed as a Slater determinant formed from $N/2$ double-occupied (spatial) molecular orbitals ψ_i ,

$$\Phi = \left| \psi_1 \overline{\psi}_1 \psi_2 \overline{\psi}_2 \cdots \psi_{N/2} \overline{\psi}_{N/2} \right\rangle \quad (1)$$

where each molecular orbital is written as a linear combination of N_{bf} GTFs,

$$\psi_i(\mathbf{r}^e) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{bf}}} c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}^e) \quad (2)$$

with \mathbf{r}^e collectively designating the spatial coordinates of the electrons (denoted as e). The GTFs can be expressed as,

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}^e) \propto (x^e - X^{\mu})^{l_{\mu}} (y^e - Y^{\mu})^{m_{\mu}} (z^e - Z^{\mu})^{n_{\mu}} \times \{\exp(-\alpha_{\mu}(r^e - R^{\mu})^2)\} \quad (3)$$

where $\mathbf{R}^{\mu} = \{X^{\mu}, Y^{\mu}, Z^{\mu}\}$ specify the coordinates at which the GTFs are centered (*i.e.*, the fixed nuclear positions in conventional electronic structure calculations). Since only Cartesian GTFs are implemented within the APMO code, we used also Cartesian GTFs in the MOLPRO electronic structure calculations.

The HF equations can be written in matrix form as,

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon \quad \mathbf{F} = \mathbf{K} + \mathbf{I} + \frac{1}{2}\mathbf{G} \quad (4)$$

where \mathbf{K} , \mathbf{I} , and \mathbf{G} are the matrix representations of the electronic kinetic energy, the electron-nuclear attraction, and the electron-electron repulsion, respectively. Explicitly,

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}^e) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi_{\nu}(\mathbf{r}^e) d\mathbf{r}^e \\ I_{\mu\nu} &= \sum_{\gamma \in \mathcal{N}} \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}^e) \left[\frac{Z_{\gamma}}{r_{1\gamma}} \right] \chi_{\nu}(\mathbf{r}^e) d\mathbf{r}^e \\ G_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}} P_{\lambda\sigma} \left[(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\lambda} \chi_{\sigma}) - (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\lambda} \chi_{\nu}) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

where \mathbf{P} is the first-order reduced density matrix,

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} c_{\mu k}^* c_{\nu k}. \quad (6)$$

The electronic energy is then written as

$$E_e = \text{tr} \left[\mathbf{P} \left(\mathbf{K} + \mathbf{I} + \frac{1}{2}\mathbf{G} \right) \right] + \sum_{I, J \in \mathcal{N}} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}}. \quad (7)$$

More generally, the molecular system can be divided into the set formed by quantum particles \mathcal{Q} (*i.e.*, the electrons and light nuclei) and the set composed by classical particles \mathcal{C} (*i.e.*, the classical nuclei). The total wave-function associated to the set \mathcal{Q} can be approximated as the product of the (single) configuration-state-functions associated to each quantum particle,

$$\Psi(\{\mathbf{r}^{\alpha}\}, \{\mathbf{r}^{\beta}\}, \dots) = \prod_{\alpha \in \mathcal{Q}} \Phi^{\alpha}(\{\mathbf{r}^{\alpha}\}) \quad \alpha, \beta \in \mathcal{Q}. \quad (8)$$

For quantum nuclei, we only consider one configuration-state-function with the maximum total spin (*i.e.*, with each quantum nucleus occupying a different spatial orbital)

$$\Phi^{\alpha}(\{\mathbf{r}^{\alpha}\}) = |\psi_1(\mathbf{r}_1^{\alpha}) \psi_2(\mathbf{r}_2^{\alpha}) \cdots \psi_{N_{\alpha}}(\mathbf{r}_{N_{\alpha}}^{\alpha})\rangle_{\pm}, \quad (9)$$

where the sign \pm indicates the bosonic or fermionic nature of the quantum nuclei. Thus, the expression $|\cdots\rangle_-$ denotes a Slater determinant while $|\cdots\rangle_+$ represents a symmetrized product of one-particle orbitals (i.e., a permanent).

The molecular orbital of any quantum particle ψ^α is expressed as a linear combination of GTFs,

$$\psi_i^\alpha(\mathbf{r}^\alpha) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{bf}}^\alpha} C_{\mu i}^\alpha \chi_\mu^\alpha(\mathbf{r}^\alpha). \quad (10)$$

The matrix expression of the HF equation associated to each quantum particle α reads,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha &= \mathbf{S}^\alpha \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^\alpha \\ \mathbf{F}^\alpha &= \mathbf{K}^\alpha + \mathbf{I}^\alpha + \mathcal{J}^\alpha + \frac{1}{2} \mathbf{G}^\alpha, \end{aligned} \quad (11)$$

where the matrix elements are given by,

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^\alpha &= \int \chi_\mu^{\alpha*}(\mathbf{r}^\alpha) \left[-\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_1^2 \right] \chi_\nu^\alpha(\mathbf{r}^\alpha) d\mathbf{r}^\alpha \\ I_{\mu\nu}^\alpha &= \sum_{\gamma \in \mathcal{C}} \int \chi_\mu^{\alpha*}(\mathbf{r}^\alpha) \left[\frac{Z_\gamma Z_\gamma}{r_{1\gamma}} \right] \chi_\nu^\alpha(\mathbf{r}^\alpha) d\mathbf{r}^\alpha \\ \mathcal{J}_{\mu\nu}^\alpha &= \sum_{\beta \in \mathcal{Q}, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}^\beta} P_{\lambda\sigma}^\beta (\chi_\mu^\alpha \phi_\nu^\alpha | \chi_\lambda^\beta \chi_\sigma^\beta) \\ G_{\mu\nu}^\alpha &= \sum_{\lambda, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}^\alpha} P_{\lambda\sigma}^\alpha \left[(\chi_\mu^\alpha \chi_\nu^\alpha | \chi_\lambda^\alpha \chi_\sigma^\alpha) \pm \frac{1}{\eta_\alpha} (\chi_\mu^\alpha \chi_\sigma^\alpha | \chi_\lambda^\alpha \chi_\nu^\alpha) \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

In these expressions M_α denotes the mass of the quantum particle with index α and the sign \pm is fixed according to the bosonic (+) or fermionic (-) nature of this particle. On the other hand, η_α defines the occupation number of a given spatial orbital (i.e., $\eta_\alpha = 1$ for the nuclei in the maximum spin state) so that the first-order reduced density matrix can be written as,

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \eta_\alpha^\alpha \sum_{k=1}^{N_{\text{occ}}} c_{\mu k}^{\alpha*} c_{\nu k}^\alpha. \quad (13)$$

In what follows, we will consider molecular systems with only one class of quantum nuclei (denoted as n). A practical calculation starts with the solution of Eq. (4) for the electrons (i.e., considering both classical and quantum nuclei as fixed point charges within the BO approximation). Next, the electronic first-order reduced density matrix, \mathbf{P}^e , is employed to calculate the term that couples electronic and nuclear densities \mathcal{J}^n , see Eq. (12). The equation (11) is then solved for the quantum nuclei, with the whole process iterated to convergence.

The electronic energy can be conveniently defined as

$$\begin{aligned} E_e &= \text{tr} \left[\mathbf{P}^e \left(\mathbf{K}^e + \mathbf{I}^e + \mathcal{J}^e + \frac{1}{2} \mathbf{G}^e \right) \right] \\ &+ \sum_{\alpha \neq e} \left\{ \text{tr} \left[\mathbf{P}^\alpha \left(\mathbf{I}^\alpha + \frac{1}{2} \mathbf{G}^\alpha \right) \right] \right. \\ &+ \frac{1}{2} \left[\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathcal{J}^\alpha) - \text{tr}(\mathbf{P}^e \mathcal{J}^e) \right] \left. \right\} \\ &+ \sum_{\gamma, \rho \in \mathcal{C}} \frac{Z_\gamma Z_\rho}{r_{\gamma\rho}}. \end{aligned} \quad (14)$$

where the third term at the right-hand side of Eq. (14) is included to avoid the double-counting of the inter-particle interaction energy components.

By comparing Eqs. (7) and (14), it is clear that we can make the following mappings:

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &\Leftarrow \mathbf{K}^e \\ \mathbf{G} &\Leftarrow \mathbf{G}^e \\ \mathbf{I} &\Leftarrow \mathbf{I}^e + \mathcal{J}^e \\ \sum_{I, J \in \mathcal{N}} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} &\Leftarrow \sum_{\alpha \neq e} \left\{ \text{tr} \left[\mathbf{P}^\alpha (\mathbf{I}^\alpha + \mathbf{G}^\alpha) \right] \right. \\ &+ \frac{1}{2} \left[\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathcal{J}^\alpha) - \text{tr}(\mathbf{P}^e \mathcal{J}^e) \right] \left. \right\} \\ &+ \sum_{\gamma, \rho \in \mathcal{C}} \frac{Z_\gamma Z_\rho}{r_{\gamma\rho}}. \end{aligned} \quad (15)$$

From these mappings, it follows that the bare Coulomb interaction among the electrons and the quantum nuclei is replaced by a dressed Coulomb interaction between the electrons and the quantum nuclear charge density, as given by the term \mathcal{J}^e . This is schematically illustrated in Figure 2. The nuclei are thus represented by a distribution $\rho(\mathbf{r}^n - \mathbf{R}^n)$ centered in the clamped nuclear positions from standard BO calculations, \mathbf{R}^n . In the infinite-nuclear-mass limit, the nuclear distribution naturally tends to a delta-type function $\delta(\mathbf{R}^n)$, with the electronic energy (see Eq. 14) adopting the same expression which is obtained upon the BO approximation (see Eq. 7). From the expressions in Eq. (15), it is clear that the inclusion of electronic correlation into the HF equations for the quantum nuclei can be accomplished by substituting the electronic HF electronic first-order reduced density matrix by its correlated counterpart, calculated with MOLPRO. Next, this correlated density matrix is introduced into the coupling term \mathcal{J}^α from Eq. (12). The APMO code is then run to solve the Fock equations associated to the quantum nuclei, obtaining a new nuclear charge density. Correlated electronic-structure-like calculations with MOLPRO and HF calculations with APMO are then iterated to achieve convergence. The details of the computational APMO-MOLPRO implementation will be provided separately.

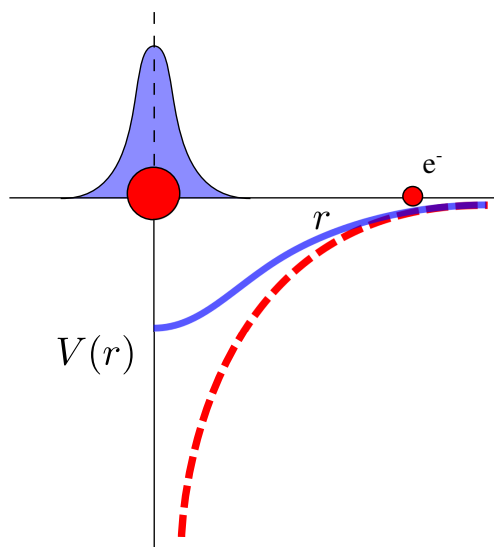


Fig. 2 (color on line) Schematic illustration of the electrostatic interaction $V(r)$ among a reference electron (highlighted with a small circle) and a nucleus represented as either a fixed point charge within the BO approximation (highlighted with a large circle) or a Gaussian charge distribution with its center located at the position of the fixed nucleus in BO calculations.

3 Applications to model systems

As a prototypical case of a very weakly interacting system, we first apply the APMO-MOLPRO interface to the $^4\text{He}_2$ dimer. A second application deals with the $[\text{He-H-He}]^+$, $[\text{He-D-He}]^+$, and $[\text{He-T-He}]^+$ isotopomers as model cases with the strength of the interaction between that of van der Waals and hydrogen bonding systems. Finally, the interface is applied to molecular hydrogen along with its isotopomers. We wish to stress here that the last two applications are mainly aimed to test the robustness of the APMO-MOLPRO interface, by showing the consistency of the results with those obtained through previous (well-proven) implementations at either lower or higher level of theory. Additionally, this approach for NQE is applied to the ^4He dimer as a model dispersion-dominated interacting system, for the first time.

3.1 A model of weakly interacting system: The $^4\text{He}_2$ dimer

Our calculations were performed using the singly augmented version of the correlation-consistent polarized aug-cc-pVQZ basis set (referred to as AVQZ) developed by Dunning and collaborators^{43,44} for the electrons and a $2s2p$ basis set for the nuclei. The CCSD(T) method was applied using an integral threshold of 10^{-14} a.u. We adopted the counterpoise (CP) procedure proposed by Boys and Bernardi⁴⁵ to account for the

intramolecular basis set superposition error (BSSE) for both electrons and nuclei. For the sake of comparison, additional standard electronic structure CCSD(T) calculations with the double diffusely augmented d-aug-cc-pV6Z basis set (hereafter denoted as DAV6Z) were also performed. The nuclear basis set was calibrated through the gradual addition and exponent optimization of s and p GTFs following the sequence $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2s\ 1p \rightarrow 2s\ 2p$. Each exponent optimization step involved a simultaneous geometry optimization. The simplex algorithm was used for the exponents optimization with an accuracy threshold of 10^{-6} a.u. As a final step, a global re-optimization of all the exponents α and the geometry was accomplished. This procedure provided the following values for the optimized exponents: 171.9559 ($1s$), 216.0468 ($2s$), 238.0624 ($1p$), and 250.0442 ($2p$).

Fixing the He-He internuclear distance, we started with a standard CCSD(T) calculation with MOLPRO (i.e., clamping the He nuclei). Next, the electronic CCSD first-order reduced density matrix was used to calculate the nuclear-electronic coupling matrix \mathcal{J}^n (see Eq. 12) and the Fock equation associated to the nuclei (i.e., including the mean-field generated by the electronic charge density) was solved with the APMO code, with the centers of the nuclear GTFs kept fixed to the positions of the clamped nuclei in the preliminary BO calculations. This was followed by a CCSD(T) calculation for the electrons with MOLPRO (i.e., having included the NQE through the nuclear HF first-order reduced density matrix). CCSD(T) and HF calculations associated to the electrons and the nuclei were then run iteratively to self-consistency. This procedure is repeated for different distances between the nuclear GTFs centers. Figure 3 shows the resulting potential energy curve (PEC) (highlighted in red).

Naturally, a rigorous non-BO calculation would provide directly the energy and wave-function of the $^4\text{He}_2$ weakly bound state that have been experimentally observed (i.e., without relying on a potential energy curve). Due to the highly delocalized nature of this state ($\langle R \rangle 47.1 \pm 0.5$ Å from Ref. 46), however, a much larger nuclear basis set would be necessary to carry out such calculations, along with the separation of the center of mass operator from the molecular Hamiltonian and the inclusion of the electron-nuclear correlation. Therefore, our calculations are not aimed to give accurate D_0 or $\langle R \rangle$ values beyond the BO approximation. Extremely accurate estimations of these values have been very recently provided by Cenket et al. (see Ref. 46) by calculating the nuclear wave-function supported by the helium dimer potential. This PEC was obtained by accomplishing very precise BO calculations and including both post-BO relativistic and quantum electrodynamic effects. To our knowledge, that work represents therefore the most accurate study of the helium dimer so far. Here, by computing an effective helium dimer potential, we are adopting a different perspective than in other appli-

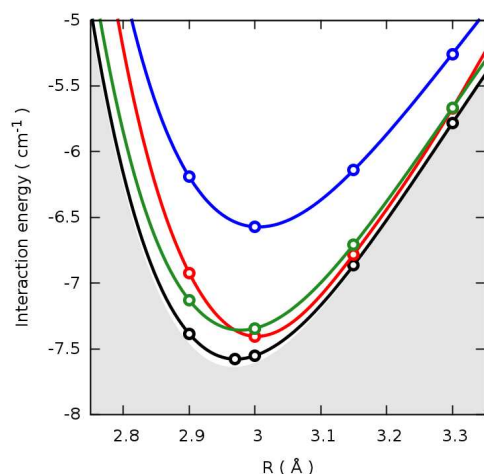


Fig. 3 (color online) $^4\text{He}_2$ dimer potential energy curves. Red: APMO-MOLPRO CCSD(T){CCSD}/aug-cc-pVQZ:2s2p; Blue: MOLPRO CCSD(T)/aug-cc-pVQZ; Green: MOLPRO CCSD(T)/d-aug-cc-pV6Z; Black: MOLPRO FCI/d-aug-cc-pV6Z from Ref. 49. The reference potential energy curve from Ref. 46 is shown as a shaded area. The CCSD entry in APMO-MOLPRO CCSD(T){CCSD}/aug-cc-pVQZ:2s2p indicates that only the CCSD correlated first-order reduced density matrix has been employed into the HF equations for the nuclei.

cations within the ENMO framework. Our approach is set in the spirit of BO methodologies using floating Gaussian orbitals,^{47,48} with the electrostatic attractive field generated by the effectively vibrating nuclei as the guiding function for the electronic orbitals to float (see below).

In Figure 3 the APMO-MOLPRO CCSD(T) PEC (solid red line) can be compared with those obtained with standard CCSD(T) electronic structure calculations using the same electronic basis set (solid blue line) or the much larger DAV6Z basis set (highlighted in green). The most accurate PEC from Ref. 46 is also shown as a shaded area. For comparison purposes, the full configuration interaction (FCI) potential obtained using the DAV6Z basis set from Ref. 49 is also displayed (black line). This FCI potential provides a bound state for the ^4He dimer that “disappears” when its depth-well is reduced by a mere 0.02% (e.g., the FCI PEC with the AVQZ basis fails to provide a bound helium dimer state). Although this FCI potential is very close to the reference potential from Ref. 46, the associated D_0 value is about 0.5 mK above the best estimation at present ($D_0 = 1.62 \pm 0.03$ mK from Ref. 46). In fact, it is well known that the accurate description of the dispersion interaction with standard post-HF methods and one-particle GTFs faces the problem of its slow convergence with both the basis set size and the electron correlation treatment.

Let us now compare our ENMO results with those obtained

through a standard electronic structure calculation. From Figure 3, it can be noticed that the APMO-MOLPRO CCSD(T) potential with the AVQZ basis set is very close to that obtained from standard CCSD(T) calculations using the much larger DAV6Z basis set (110 vs. 476 Cartesian GTFs). In contrast, the well-depth of the potential from conventional CCSD(T) calculation with the AVQZ basis set is 1.18 mK higher. This result highlights that the inclusion of NQE has allowed to effectively reduce the electronic basis set size. This can be understood by considering that the nuclear-electron cusp condition becomes “smoothed out” when a fixed point charge is replaced by a finite nuclear charge distribution (see Figure 2), being it recognized that GTFs fail to satisfy this condition. On the other hand, it seems intuitive that the nuclear charge distribution depicted in Figure 2 can be capable to “spread out” more electronic density into regions associated to the dispersive interaction than a fixed point charge. In other words, as the He nuclei approach each other, their associated electronic clouds become more sparse and “accessible” to interact (i.e., facilitating the dispersive interaction). Conversely, a fixed point charge “attracts” more electronic density close to the position where it is located (i.e., the electrons are more tied to “their” nuclei). The electronic orbitals become thus effectively more “flexible” in the scenario of a vibrating nucleus. These arguments are in line with those presented in Ref. 48 to explain the reasons why Diffusion Monte-Carlo (DMC) calculations with floating spherical GTFs in the guiding function provide better results than their standard GTFs-type counterparts. On the other hand, ENMO calculations with the quantum nuclei described through relatively narrow amplitude GTFs could be phenomenologically identified with standard BO calculations using “floating” electronic orbitals.⁴⁸ Globally, the most important insight that can be extracted from the consideration of finite-mass effects in a model system for the dispersion interaction is that the requirements for the electronic structure calculations are less stringent than in the infinite nuclear mass limit.

Upon increasing the nuclear basis set size, including electron-nuclear correlation, and separating the center of mass motion, however, a second regime would be eventually reached in which the internuclear quantum mode itself is being described. Actually, a proper description of this mode necessitates the inclusion of (short-range) nuclear correlation effects and the relaxation of the maximum state spin condition for the nuclear wave-function. As pointed out by Adamowicz (see, for example, the interesting discussion in Ref. 12), the nuclei are more strongly correlated than the electrons because of their larger masses and short-range repulsion. As a matter of fact, it has been shown through BO-based studies⁶ that a proper description of the short-range correlation in doped ^3He clusters is crucial in getting physically meaningful results, they playing a major role in the pairing found

for ^3He and the quasi-degeneration of different nuclear spin-states. In turn, this quasi-degeneration renders the spectra of probe molecules inside ^3He very congested^{3,50} at temperature for which “spin-less” ^4He droplets are superfluid and the guest molecule spectrum displays sharp rotational lines. On the other hand, very large one-particle basis set sizes and special diagonalization techniques are necessary to describe these short-range correlation effects with FCI Nuclear Orbital (BO-based) calculations.⁶ This is so because the sharply repulsive He-He potential at short distances (i.e., it raises much more steeply than the Coulomb potential). On the basis of our calculations, however, the requirements for the one-particle basis set and the many-particle correlation treatment is less demanding in non-BO calculations. In any case, a more efficient description of short-range interactions necessitates explicitly correlated methods as, for instance, the transcorrelated Hamiltonian approach.⁵¹ By using a single determinant (permanent) Jastrow *ansatz*, HF-like equations are obtained and, therefore, this approach is well-suited to the APMO-MOLPRO implementation in its current form.

3.2 $[\text{He-H-He}]^+$ and its isotopomers

As a second application, we studied the $[\text{He-H-He}]^+$, $[\text{He-D-He}]^+$, and $[\text{He-T-He}]^+$ isotopomers. These are model systems in which the interaction strength is markedly influenced by the nuclear delocalization of the central nucleus (i.e., H, D, or T). As in previous works within either the BO^{52,53} or the ENMO frameworks,^{27,34} a symmetric linear structure for the $[\text{He-H-He}]^+$ system was considered. The two lateral He nuclei were treated classically and the central nucleus was considered as a quantum particle. Specifically, the quantum nucleus was described with a $5spdf$ basis set of GTFs while the CCSD(T) method and the AVQZ basis set were employed for the electrons. The nuclear GTFs were located at the midpoint between the two He nuclei. Taking into account the small difference between the masses of hydrogen and helium nuclei, a rigorous non-BO calculation should treat both nuclei equivalently. Our choice was aimed to make the comparison with previous results adopting the same considerations^{27,34} simpler.

The exponents of the nuclear GTFs were obtained using the even-tempered procedure outlined in the MOLPRO user’s manual.⁴² The same set of basis functions was employed whatever the isotope may be. Following the strategy proposed by Nakai,⁵⁴ the exponents of nuclear GTFs with non zero orbital angular momentum quantum numbers were settled to the same values as the s -type GTFs. Figure 4 shows the convergence of the total energies as a function of the number of primitive GTFs. These energies were obtained by keeping the He-He internuclear distance fixed to the optimized value in standard CCSD(T) calculations. As a first step, the exponent of a single $1s$ GTF was optimized variationally for each isotope. The ex-

ponents of the $1spdf$ GTFs in the even-tempered progression were then obtained as the average of those optimized values. Accordingly when only one s -type function is employed, the three systems share the same nuclear density distributions (see Figure 4). Therefore, the pronounced isotope mass dependence of the total energy arises directly from the $1/M_n$ term in the kinetic energy matrix (see Eq. 12). The further addition of nuclear GTFs enables a differential localization of the nuclear densities depending on the isotope mass, reducing thus the total energy differences (see Figure 4). From Figure 4, it is clearly apparent that a $5spdf$ basis set suffices to get convergent total energy values for the three complexes.

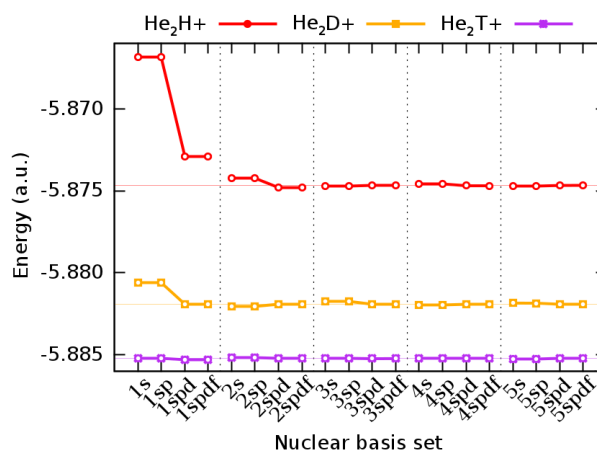


Fig. 4 (color online) Convergence of the total energy upon addition of nuclear GTFs for the $[\text{He-X-He}]^+$ system and its isotopomers.

Table 1 Average internuclear distances $\langle R_{\text{X-He}} \rangle$ (in Å) and Mulliken charges on the central nucleus (in a.u.) obtained for the $[\text{He-X-He}]^+$ isotopomers (i.e., X = H, D, and T) in the present work. ¹ Equilibrium He-H bond obtained with conventional electronic structure calculations. ² APMO-MP2 results from Ref. 34

	$\langle R_{\text{X-He}} \rangle$ (Å)	Mulliken
He-H-He ⁺	0.9608	0.387
	0.9249 ¹	0.635 ¹
	0.9631 ²	
He-D-He ⁺	0.9498	0.399
He-T-He ⁺	0.9451	0.409

As a second step, the geometries of the three system were optimized using the $5spdf$ basis set. The resulting total energy values were -5.8754 , -5.8823 , and -5.8855 a.u. for the $[\text{He-H-He}]^+$, $[\text{He-D-He}]^+$, and $[\text{He-T-He}]^+$ complexes, respec-

tively. As expected from the higher level of theory adopted here, these energies are lower (~ 0.04 a.u.) than those obtained with the APMO-MP2 method.³⁴ To gain further insight into isotope-dependent effects, we calculated the average values of the quantum nucleus kinetic energy T_n , the electronic repulsion V_{e-e} , the He-He repulsion V_{N-N} , the repulsion energy between the central nucleus and the classical He nuclei V_{n-N} , and the electron-central nucleus attraction V_{n-e} . The differences between the values obtained within the ENMO framework for the three systems and those resulting from standard CCSD(T) calculations for the $[\text{He-H-He}]^+$ complex are depicted in Figure 5. Table 1 lists the average internuclear distance $\langle R_{X-\text{He}} \rangle$ with the optimized molecular geometry while the nuclear density distributions are displayed in Figure 6.

Similar isotope mass effects to those found in Ref. 34 can be unraveled from our results. They can be rationalized very simply by considering: (1) the isotope mass increase in going from protium to tritium; (2) the concomitant localization of the nuclear densities (see Figure 6); and (3) the consequent compression of the electronic densities. Naturally, the nuclear kinetic energy becomes larger as the isotope mass, and then the $1/M_n$ term, decreases. Once again, as apparent from Figure 2, the most attractive electron-nuclear interaction corresponds to the infinite nuclear mass limit. Accordingly, the heavier the central nucleus, the larger the average value of V_{n-e} is. Conversely, the Coulomb repulsion between the central nucleus and the He nuclei is larger as the former becomes more localized (see the energy differences associated to the V_{n-N} component in Figure 5). Also, it can be noticed that the average V_{e-e} interaction becomes less repulsive as the central nucleus gets more delocalized. As discussed for the ^4He dimer, the electronic density is more sparse when a fixed point charge is replaced by a nuclear charge density, making their average interaction less repulsive. Moving to the results presented in

obtained with conventional electronic structure calculations (0.9249 Å from Table 1) agrees very well with previous calculations using highly correlated methods (i.e., 0.925 Å from Ref. 53), indicating that the electronic correlation is properly described. We can also notice from Table 1 the shrinkage of the average internuclear distances $\langle R_{X-\text{He}} \rangle$ as the central nucleus gets more localized, making the He-He interaction more repulsive (see Figure 5). On the other hand, the values of the Mulliken charges (see Table 1) are smaller than those obtained through a standard BO-based calculation, reflecting the delocalization of the electronic densities upon the inclusion of finite-mass effects, as already discussed for the helium dimer. Consistently, these effects become increasingly more pronounced as the nuclear mass decreases. Within standard BO-based theory, this is easily explained by considering the PES anharmonicity and the wider amplitude zero-point motions attained by the lightest isotopes (see, for example, Ref. 55). Within the ENMO approach, the latter trend is reflected in more delocalized nuclear densities as the nuclear mass decreases (see Figure 6). Interestingly, the protonic densities are rather isotropic in contrast to those attained by deuteron and tritium nuclei, which are more confined in the direction of the internuclear He-He axis. The isotropic character of the protonic densities could be correlated with a quasi-degeneration of zero point energies for (asymmetric) stretching and bending normal modes of the electronic ground state in standard BO-based calculations. Very similar energies for stretching and bending frequencies were found by Ko et al. in Ref. 27 using a single $1s$ GTF. The inclusion of GTFs with higher angular momentum quantum numbers in the present work, however, enables a more balance description of stretching and bending modes. Also, previous works have shown that the vibrational energy levels supported by the $[\text{He-H-He}]^+$ PES do not correspond to any particular mode but to a combination of them.⁵⁵ Focusing on the comparison with previous works using ENMO approaches, it can be noticed that our value for $\langle R_{X-\text{He}} \rangle$ departs very little from that obtained in Ref. 34 using the APMO-MP2 method (see Table 1). Major differences can be noticed, however, by comparing the protonic density distribution from the present work and that obtained using the NEO-XCHF2 method²⁷ (see Figure 7). Thus, it is clearly apparent that the inclusion of the electron-nuclear correlation with the NEO-XCHF2 approach gives rise to a higher degree of delocalization for the protonic densities. This highlights the importance of including electron-nuclear correlation effects, as discussed in previous works for the same system.^{27,34}

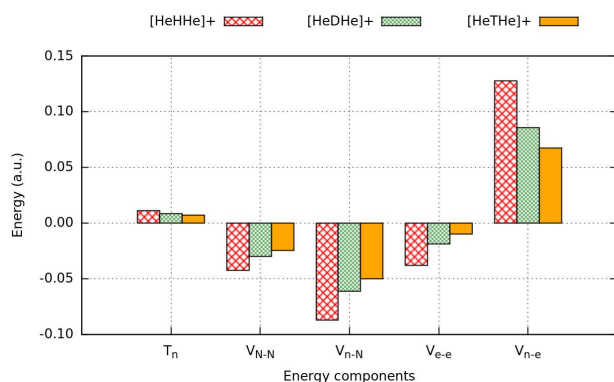


Fig. 5 (color online) Decomposition analysis of the energy terms associated to the $[\text{He-H-He}]^+$, $[\text{He-D-He}]^+$, and $[\text{He-T-He}]^+$ systems (see text).

Table 1, we mention that the equilibrium He-H bond distance

3.3 Isotopomers of molecular hydrogen: prototypical model systems

The isotopomers of molecular hydrogen are prototypical model systems to test the robustness of ENMO approaches

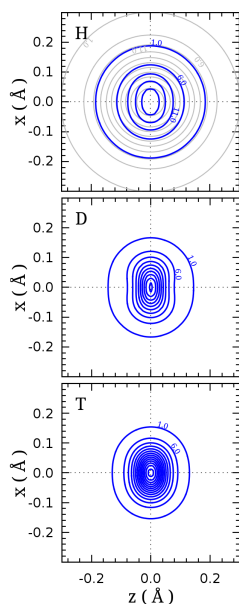


Fig. 6 (color online) Contour plots of the nuclear density distributions of $[\text{He-H-He}]^+$ and its isotopomers on a plane containing the He-He internuclear axis (the z axis). The distances are given in Å. Adjacent contours are separated by 5.0 Å^{-2} . A model spherical density distribution (grey color) has been superimposed to the protonic density in the $[\text{He-H-He}]^+$ system.

and computational implementations^{33,56} by virtue of their relative simplicity (i.e., composed of four electrons and two nuclei). This way, highly accurate non-BO calculations on these systems have been carried out by Adamowicz and collaborators^{57–60} using an internal (rotational invariant) molecular Hamiltonian and explicitly correlated GTFs, and including relativistic corrections to the resulting energies. These works thus provide “reference” values that can be used to test the accuracy of our results.

We have performed ENMO calculations applying a FCI (HF) treatment for the electrons (nuclei) of H_2 , HD, HT, D_2 , DT, and T_2 . The nuclear GTFs were obtained using an even-tempered procedure, as outlined in the case of the $[\text{He-H-He}]^+$ complex above. Specifically, we employed a $5spd$ (AVQZ) basis set for nuclei (electrons). Table 2 presents the average internuclear distances $\langle R_{n-n} \rangle$ in Å. Experimental,⁶¹ high accurate non-BO results from Adamowicz and collaborators,^{57–60} and ENMO results using a HF approach (referred to as HF:HF) for both electrons and nuclei with the *APMO* code³³ are also displayed. Electronic and nuclear density contours of the HT isotopomer are depicted in Figure 8.

By comparing the average $\langle R_{n-n} \rangle$ values for the different isotopes from experimental and highly accurate non-BO calculations, it is clearly apparent that the heavier the nuclear mass, the shorter the average internuclear distance. Once

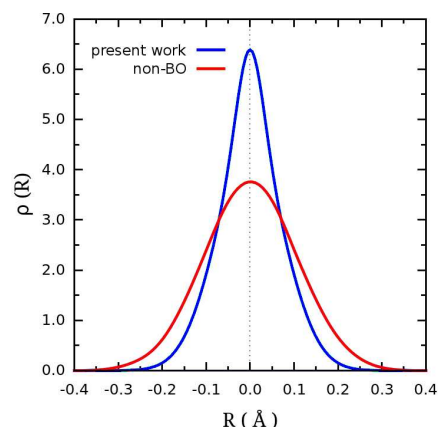


Fig. 7 (color online) One-particle protonic density distributions calculated along the He-He internuclear axis of $[\text{He-H-He}]^+$ (with the origin located in the middle of the two He nuclei) in the present work (blue solid line) and taken from the work performed by Hammes-Schiffer and collaborators²⁷ using the NEO-XCHF2 approach with three Gaussian-type geminal functions (red solid line). The density distribution is normalized to unity.

again, this can be understood by considering that the widest amplitude motions, accomplished by the lightest nuclei (i.e., protons), are associated to the highest delocalized nuclear densities (see also Figure 8). This trend is well reproduced by both ENMO computations, while the inclusion of the electronic correlation through the FCI approach quantitatively improves the average $\langle R_{n-n} \rangle$ values, as compared to those obtained with highly accurate non-BO methods,^{57–60} and estimated from experimental measurements.⁶¹ On the other hand, the incorporation of electronic correlation through BO-based FCI calculations causes an increase of the H-H distance (from 0.7326 and 0.7419 Å.), making clear that the differences between HF:HF and HF:FCI results with the ENMO approach not only arise from the electronic correlation but also from the nuclear response to those electronic correlation effects.

Moving to the electronic densities shown in Figure 8 for molecular HT, it can be noticed that the electronic cloud around the lightest isotope becomes more dispersed. Conversely, the electronic charge tends to concentrate more at nuclear-rich regions as the isotope mass increases. This is further clarified at the infinite-nuclear mass limit for one of the hydrogen atoms (see the bottom panel of Figure 8). As discussed for the helium dimer, this can be explained by comparing bare and dressed e - n Coulomb interactions in Figure 2: the (bare) Coulomb interaction, corresponding to the infinite-nuclear mass limit, is capable of attracting more electronic density into the nucleus position. Naturally, this is reflected in molecular dipole moment μ values. This property has been experimentally determined for heteronuclear HD by Nelson

Table 2 Average internuclear distances $\langle R_{n-n} \rangle$ (in Å) obtained for molecular hydrogen and its isotopomers. ¹ Results using the HF approximations for both electrons and nuclei from Ref. 33. Results obtained in this work at HF (FCI) level of theory for the nuclei (the electrons). ^{3,4,5,6} Accurate non-BO values of the average internuclear distances obtained by Adamowicz and collaborators in Ref. 57–60. ⁷ Experimental values were taken from Ref. 61

	HF:HF ¹	HF:FCI ²	non-BOA	Experimental ⁷
H ₂	0.7765	0.7628	0.7666 ³	0.7511
HD	0.7698	0.7602	0.7632 ⁴	0.7498
HT	0.7668	0.7599		0.7493
D ₂	0.7632	0.7598	0.7591 ⁵	0.7484
DT	0.7603	0.7586		0.7476
T ₂	0.7574	0.7585	0.7559 ⁶	0.7469

and Tabisz,⁶² providing a value in the range [0.8–1.0] mD. This value is overestimated by a factor of 28 (30) by our HF:FCI calculations (HF:HF calculations from Ref. 33). As extensively discussed by Ishimoto et al.,⁵⁶ the inclusion of electron-nuclear correlation is very important to obtain μ values in good agreement with the experimental measurements. In fact, by resorting to the highest accurate approach within the MCMO method (the so-called FCI *fully variational* molecular method), and eliminating both translational and rotational contributions from the molecular Hamiltonian, they provided a value of the HD dipole moment of 0.85 mD (i.e., in excellent agreement with the experimental measurements). As discussed in the case of the [He-H-He]⁺ system, electron-nuclear correlation effects are reflected in more delocalized nuclear density distributions. As a result, the electronic density would become even more dispersed (i.e., floating out from the classical nuclei positions), providing smaller μ values. Accurate μ values have been also provided by Adamowicz and collaborators in Ref. 12 (for example, $\mu=0.83$ mD for HD). The nuclear mass dependence of these values is already qualitatively captured in our calculations ($\mu(\text{HT}) > \mu(\text{HD}) > \mu(\text{DT})$). However, the poor quantitative agreement on the μ values indicates the importance of adopting higher levels of theory to describe this property. Also, it should be stressed that, at present, the APMO-MOLPRO interface allows to handle maximum spin states for the nuclear wave-function only. Therefore, our results rigorously correspond to the *ortho*-H₂ spin isomer. The experimental measurements, however, usually involve mixtures of *ortho*- and *para*-H₂ spin isomers.

4 Concluding remarks and future prospects

We report here the first applications of the APMO-MOLPRO interface to three model systems. This computational implementation allows to incorporate nuclear quantum effects at HF level

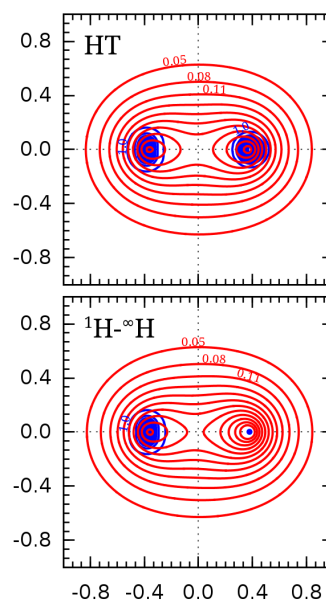


Fig. 8 (color online) Contour plots of the electronic (highlighted in red) and nuclear (highlighted in blue) densities on a plane containing the internuclear axis (in Å units). Upper panel: molecular HT. Lower panel: H₂ at the infinite nuclear limit for one of the hydrogen nuclei (denoted as [∞]H₂). Adjacent contours are separated by 0.03 a.u.

into highly correlated electronic structure calculations carried out with the MOLPRO package.⁴² On the other hand, the APMO-MOLPRO interface extends the capabilities of the APMO code by allowing not only to include the electron-electron correlation, but also an efficient optimization of either the nuclear basis set or the molecular geometry.

The APMO-MOLPRO interface is first applied to the calculation of an effective potential for the dimer ⁴He₂ with the bare electronic-nuclear Coulomb interaction replaced by a dressed interaction upon replacing point charges (i.e., classical nuclei) by finite charge distributions. It is shown that the consideration of nuclear charge distributions apparently improves the results obtained at CCSD(T) level of theory in standard electronic structure calculations. This improvement is reflected in better interaction energies with smaller electronic basis set sizes. This result is interpreted on the basis of *ab initio* calculations using “floating” electronic orbitals, and the relaxation of the electron-nuclear cusp condition upon replacing the bare Coulomb interaction by that obtained after including finite-mass effects. Our results indicate that the requirements for the basis set size and the many-particle correlation treatment become less demanding when electron and nuclei of dispersion-dominated interacting systems are described simultaneously.

As a second application, the APMO-MOLPRO interface has been applied to the [He-H-He]⁺ system and their isotopomers. As in previous ENMO studies of the same system,³⁴ the de-

localization degree of the nuclear densities is strongly correlated with the nuclear mass. Thus, protonic densities are much more isotropic and delocalized than its deuteron and tritium counterparts. On the other hand, the comparison with NEO-XCHF2 results²⁷ highlights the importance of the electron-nuclear correlation, reflected in more delocalized nuclear densities.

A third application has dealt with molecular hydrogen along with its isotopomers. Albeit our results are consistent with those provided in previous works using the ENMO approach at either lower or higher levels of theory, they make it clear that the inclusion of nuclear-electron correlation effects is necessary. In this regard, the trans-correlated Hamiltonian approach⁵¹ is found to be specially appealing because it can be formulated such that the relevant inter-particle short-range correlation is effectively included through HF-like equations. On the other hand, aimed to describe excited states for the nuclear wave-function, it is planned to implement the simplest version of the frozen local hole approximation (FLHA) developed by Pahl and Birkenheuer⁶³ and implemented using the development version of the MOLPRO package,⁶⁴ but with electrons replaced by protons. Since protonic density distributions are rather localized, as compared with electronic densities, the most obvious advantage of such approach is that only a few self-consistent field (SCF) and non-orthogonal CI calculations would be probably necessary. The successful application of this approach to include electronic correlations in clusters composed by about 250 atoms⁶⁴ is particularly reassuring.

As a future prospect, it would be interesting to enhance the capabilities of the present method by including basis sets specially tailored to account for wide amplitude intramolecular quantum modes such as those developed to describe the He-dopant motion.⁶ As far as hydrogen-bonded systems are considered, however, more simpler functions such as harmonic oscillators would probably suffice. Such implementation would be then aimed to “remove” intramolecular modes implying hydrogen for the calculation of effective potential energy surfaces (i.e., simplifying the subsequent calculation and assignment of the spectra), and to gain insights into “hydrogen bonding without hydrogen” models for water-bonded systems. In particular, one key question would concern the additive properties of such effective potential energy surfaces as a function of the number of H₂O molecules as compared with the standard electronic structure counterparts.

Acknowledgments

We thank Claude Leforestier for very useful discussions and suggestions. This work has been performed under Grants No. FIS2011-29596-C02-01 from MEC, Spain and the CSIC-COLCIENCIAS joint project (Ref. P2008CO1). The COST Action CM1002 “Convergent Distributed Environment for

Computational Spectroscopy” (CODECS) is also acknowledged. N. F. A. has been supported by a predoctoral JAE fellowship from the CSIC. The calculations were performed at the Cesga Super-Computer Center (Galicia) and the Computer Centers at the IFF (CSIC) and the Centro Técnico de Informática (CTI, CSIC).

References

- 1 S. Grebenev, J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Science*, 1998, **279**, 2083.
- 2 P. Jungwirth and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 10214.
- 3 D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco and J. Jellinek, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 053401.
- 4 M. P. de Lara-Castells, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco and J. Jellinek, *Phys. Rev. A*, 2005, **71**, 033203.
- 5 M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 221101.
- 6 M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 194101.
- 7 M. P. de Lara-Castells and A. O. Mitrushchenkov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2145.
- 8 I. L. Thomas, *Phys. Rev.*, 1969, **185**, 90.
- 9 I. L. Thomas and H. W. Joy, *Phys. Rev. A*, 1970, **2**, 1200.
- 10 H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A*, 1987, **36**, 1544.
- 11 L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 1851.
- 12 M. Cafiero, S. Bubín and L. Adamowicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1491.
- 13 S. Bubín, M. Cafiero and L. Adamowicz, *Adv. Chem. Phys.*, 2005, **131**, 377.
- 14 E. Mátyus and M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 024104.
- 15 A. D. Bochevarov, E. F. Valeev and C. D. Sherrill, *Mol. Phys.*, 2004, **102**, 111.
- 16 M. Goli and S. Shahbazian, *Theor. Chem. Accounts*, 2012, **131**, 1208.
- 17 M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai and K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **290**, 437.
- 18 T. Ishimoto, M. Tachikawa and U. Nagashima, *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, **109**, 2677.
- 19 T. Udagawa and M. Tachikawa, *Multi-component molecular orbital theory*, Nova Science Publishers, New York, 2009.
- 20 N. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 2849.
- 21 M. Hoshino and N. Nakai, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 194110.
- 22 S. P. Webb, T. Iordanov and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 4106.
- 23 M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347.
- 24 T. Iordanov and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 9489.
- 25 A. Reyes, M. V. Pak and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 064104.
- 26 C. Swalina, M. V. Pak, A. Chakraborty and S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 9983.
- 27 C. Ko, M. V. Pak, C. Swalina and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 054106.
- 28 J. H. Skone, M. V. Pak and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 134108.
- 29 C. Swalina, M. V. Pak and S. Hammes-Schiffer, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **404**, 394.

-
- 30 J. F. Capitani, R. F. Nalewajski and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 568.
- 31 M. V. Pak, A. Chakraborty and S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4522.
- 32 T. Udagawa and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 244105.
- 33 S. A. González, N. F. Aguirre and A. Reyes, *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, **108**, 1742.
- 34 S. A. González and A. Reyes, *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, **110**, 689.
- 35 D. V. Moreno, S. A. González and A. Reyes, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 9231.
- 36 D. V. Moreno, S. A. González and A. Reyes, *J. Chem. Phys.*, 2010, **134**, 024115.
- 37 F. Moncada, S. A. González and A. Reyes, *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 1545.
- 38 F. Moncada, D. Cruz and A. Reyes, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **539**, 209.
- 39 R. Flores-Moreno, V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 134106.
- 40 Lowdin: A general code for the treatment of any particle, R. Flores-Moreno, S. A. González, N. F. Aguirre, E. F. Posada, J. Romero, F. Moncada, G. Merino, and A. Reyes;
<https://sites.google.com/site/lowdinproject/home>.
- 41 J. Romero, E. F. Posada, R. Flores-Moreno and A. Reyes, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 074105.
- 42 MOLPRO, version 2009.1, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh et al., see <http://www.molpro.net>.
- 43 D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 2975.
- 44 T. van Mourik, A. K. Wilson and T. H. Dunning, Jr., *Mol. Phys.*, 1999, **96**, 529.
- 45 S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553.
- 46 W. Cencek, M. Przybytek, J. Komasa, J. B. Mehl, B. Jeziorski and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 224303.
- 47 K. Taneda and K. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 293.
- 48 S. Y. Leu and C. Y. Mou, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 5910.
- 49 M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre and A. O. Mitrushchenkov, *Chem. Phys.*, 2012, **399**, 272.
- 50 M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 194313.
- 51 H. Luo, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 154109.
- 52 I. Baccarelli, F. Gianturco and F. Schneider, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 6054.
- 53 J. J. Liang, C. L. Yang, L. Z. Wang and Q. G. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 094307.
- 54 H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, 2002, **86**, 511.
- 55 A. N. Panda and N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 7125.
- 56 T. Ishimoto, M. Tachikawa and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 164118.
- 57 S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **477**, 12.
- 58 M. Stanke, S. Bubin, M. Molski and L. Adamowicz, *Phys. Rev. A*, 2009, **79**, 032507.
- 59 S. Bubin, M. Stanke and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 074110.
- 60 S. Bubin, M. Stanke, M. Molski and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **494**, 21.
- 61 K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- 62 J. B. Nelson and G. C. Tabisz, *Phys. Rev. A*, 1985, **28**, 2157.
- 63 E. Pahl and U. Birkenheuer, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 214101.
- 64 M. P. de Lara-Castells and A. O. Mitrushchenkov, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 17540.

A Full-Configuration-Interaction Nuclear Orbital approach and application for small doped He clusters

M. P. de Lara–Castells^{1,*}, N. F. Aguirre*, G. Delgado–Barrio*, P. Villarreal* and A. O. Mitrushchenkov[†]

**Instituto de Física Fundamental (CSIC),
Serrano 123, 28006 Madrid, Spain*

†Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

Abstract. An efficient full-configuration-interaction “nuclear orbital” treatment was developed as a benchmark quantum-chemistry-like method to calculate, ground and excited, fermionic “solvent” wave-functions and applied to $^3\text{He}_N$ clusters with atomic or molecular impurities [J. Chem. Phys. (Communication) **125**, 221101 (2006)]. The main difficulty in handling doped $^3\text{He}_N$ clusters lies in the Fermi-Dirac nuclear statistics, the wide amplitudes of the He-dopant and He-He motions, and the hard-core He-He interaction at short distances. This paper overviews the theoretical approach and its recent applications to energetic, structural and spectroscopic aspects of different dopant- $^3\text{He}_N$ clusters. Preliminary results by using the latest version of the FCI-NO computational implementation, to bosonic $\text{Cl}_2(X)-(^4\text{He})_N$ clusters, are also shown.

Keywords: Full Configuration Interaction, quantum solvents, electronic structure, potential energy surfaces, weakly bounded clusters, He nanodroplets, microscopic superfluidity, Raman spectra

PACS: 31.15.A, 31.15.bw, 31.15.ve, 31.15.vj, 31.50.Bc, 31.50.Df, 33.15.Fm, 33.20.Vq

1. INTRODUCTION

Helium nanodroplets are applied as a weak perturbing cryogenic matrix for high-resolution spectroscopic studies of trapped molecular systems, extracting remarkable information on the quantum solvent as the manifestation of ^4He (^3He) superfluid (normal fluid) effects and highlighting the key role of bosonic (fermionic) statistical effects. The paradigmatic infrared spectra of a host carbonyl sulfide (OCS) molecule, which depend on the isotope considered, ^3He or ^4He , represents one of the experimentally most well-documented evidences of the unique properties of He nanodroplets [1, 2]. When OCS is solvated in a bosonic ^4He -nanodroplet, the spectrum at 0.37 K is very similar to that of the gas-phase OCS, as the molecule freely rotates. On the contrary, in ^3He -nanodroplets, and even at a lower temperature of 0.15 K, the spectrum shows an unstructured broad shape as it occurs in normal liquids. After the addition of a few tenths of ^4He atoms, the structured spectrum is recovered, which was considered as the first experimental evidence for the appearance of microscopic superfluidity. Further spectroscopic probes of molecules in rather small doped helium clusters provided insights into the number of ^4He atoms which are necessary for the onset of microscopic superfluidity [3, 4, 5, 6, 7, 8]. As for example, Surin et al. [8] showed a non-classical behaviour of the host molecule rotational constant as a function of the cluster size and suggested that the CO rotation is almost free in clusters with more than 5 ^4He atoms, exploring its possible relationship with their clustering at the end of the dopant molecule and the decoupling of the He motion from the molecular rotation.

Effective approaches to describe ground-state doped bosonic ^4He clusters include variational, diffusion and path-integral Monte-Carlo methods [9, 10, 11, 12, 13]. Extensions of these methods also provide excited-state properties [14, 15, 16, 17]. The most obvious difficulty in applying these techniques to fermionic clusters lies in the nodal structure of the wave-function arising from the anti-symmetry condition imposed by the Fermi-Dirac statistics. The fermionic sign problem is usually avoided by employing the the fixed-node Diffusion Monte-Carlo approximation [18, 19]. Using the released-node technique, an estimation of the bias introduced can be obtained [20]. Despite these handles to relieve the sign problem, there are only a few studies of fermionic doped He clusters using these methods

¹ Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: delara@iff.csic.es

[21, 22]. In addition, ground-state energies and one-particle densities of bosonic, fermionic and mixed He nanodroplets can be obtained through the orbital-free Density-Functional-Theory(DFT)-based treatment by, e.g., Barranco and collaborators [23]. Alternatively, wave-function-based electronic structure methods that consider ^3He atoms as “pseudo-electrons” and the dopant species as a structured “pseudo-nucleus” (i.e., replacing Coulomb interactions by He-He and He-dopant pair potentials) was first proposed and implemented for cases of 1 and 2 ^3He atoms by Jungwirth and Krylov [24] so that all the fermionic symmetry effects are automatically included and the know-how developed in electronic structure theory can be applied. However, there are a number of differences with the electronic structure problems that prevent the direct implementation of standard electronic structure methods, as for example, Hartree-Fock. Thus, whereas the electron-electron interaction is repulsive and the electron-nucleus one is attractive, both the He-He and the He-dopant interactions are sharply repulsive at short distances and weakly attractive at larger distances. This hard-core He-He repulsion at short distances is the origin of unphysical, non-bound, Hartree-Fock solutions, apart from the maximum spin cases in which the He atoms are already constrained to occupy different spatial one-particle states. As originally proposed in the application of the Hartree approach to quantum crystals by, e.g., Bernardes and Primakoff in the Sixties [25], this problem is usually overcome by softening the hard-core He-He interaction at short distances [23, 26, 27]. Although, this truncation obviously makes these treatments parameter-dependent, it is worth recalling that Hartree and Hartree-Fock results obtained for Br_2 and ICl as dopant species were able to explain the key experimental results (i.e., the unstructured spectrum of the guest molecule for doped ^3He nanodroplets and the sharp profile in the ^4He ones) as caused by a high-energy degeneracy for the lowest solvent spin states in doped ^3He clusters, which is absent in the spinless ^4He case [26, 28, 29, 30, 31]. To take the next steps forward, it is important to assess the accuracy of approaches with a softened He-He core as well as to establish benchmarks in the development of new ones to describe excited solvent states. With this goal in mind, we developed a Full-Configuration-Interaction (FCI) implementation in which, by extension of the quantum-chemistry (QC) notation, the one-particle He states are called “nuclear orbitals” (NO). The FCI-NO treatment, as compared to other QC-like approaches, thus explicitly deals with the hard-core problem, and captures fine short-range correlation effects. An outline of the implementation, including methodological and computational aspects which have not previously published, is given in Section 2. In a series of papers [32, 33, 34, 35, 36] the FCI-NO method was applied to ^3He clusters containing Br_2 [32, 35] and Cl_2 [33, 34, 36], in both the ground and the excited electronic states, as the dopant species, and using semiempirical T-shaped as well as *ab initio* He-dopant with minima on both T-shaped and linear configurations [36]. They are systems in which the He-dopant interaction dominates over the He-He one, with the host molecule embedded within the ^3He cluster. Numerical tests were also carried out by multiplying the He-He potential in such a way that the strengths for He-molecule and He-He interactions become similar [35]. A selection of results is overviewed in Section 3.

An enhanced version of the FCI-NO code was recently developed to also deal with bosonic systems so that doped ^4He clusters can be handled on an equal footing. As an illustrative application, preliminary results on $(^4\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters, with $N \leq 4$, are provided in Section 4.

2. THEORETICAL APPROACH

2.1. Quantum-Chemistry-like approach

Considering the particular case of a diatomic molecule, AB, in the N ^3He atom environment and working with satellite coordinates $(\mathbf{r}, \mathbf{R}_k)$ with \mathbf{r} as the vector joining the atoms of the diatomic and \mathbf{R}_k as the vector from its center of mass to the different ^3He atoms, a body-fixed (BF) coordinate system with the Z axis parallel to the molecular axis was chosen. Keeping the diatomic bond length fixed, as in electronic structure problems, the Schrödinger equation of the N ^3He atoms clustering the diatomic molecule is first solved, e.g., [26];

$$\left[H^{(N)} - E_{\Lambda,S}^{(N)}(r) \right] \Phi_{\Lambda,S}^{(N)}(\{\mathbf{R}_k\}, \{\sigma_k\}; r) = 0 \quad (1)$$

where S is the total spin angular momentum of the He atoms. $H^{(N)}$, the analog to the electronic Hamiltonian can be written as:

$$H^{(N)} = \sum_{k=1}^N \left(K_k(\mathbf{R}_k) + V_k^{\text{AB-He}}(\mathbf{R}_k; r) \right) + \sum_{k < l} V_{kl}^{\text{He-He}}(|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|) - \frac{\hbar^2}{m_{\text{AB}}} \sum_{k < l} \nabla_k \cdot \nabla_l \quad (2)$$

$H^{(N)}$ thus comprises one-particle kinetic, K_k , and potential energy terms, $V_k^{\text{AB-He}}$, as well as two-particle potential, $V_{kl}^{\text{He-He}}$, and kinetic energy coupling, $\nabla_k \cdot \nabla_l$, terms. The r -dependent eigenvalues and eigenfunctions are labeled

according to the projection of the total He orbital angular momenta $\mathbf{L}=\sum_N \mathbf{l}_k$ on the molecular axis Λ and S . For a total angular momentum $\mathbf{J}=\mathbf{j}+\mathbf{L}+\mathbf{S}$ (\mathbf{j} being the diatomic angular momentum) with a projection onto the BF Z-axis $\Omega = \Lambda + \Sigma$ (Σ being the projection of S on Z), omitting Coriolis couplings, the modified Hamiltonian of the dopant molecule can be written as,

$$H_N^{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U(r) + E_{\Lambda,S}^{(N)}(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} \langle \mathbf{j}^2 \rangle. \quad (3)$$

It should be noticed that there is an additional potential energy term coming from the r-dependent total energies of the solvent states. The effect of the He environment is also reflected on the rotational molecular term $\langle \mathbf{j}^2 \rangle$. Since \mathbf{L} is not a good quantum number, \mathbf{j}^2 is averaged over the total helium wave-function,

$$\langle \mathbf{j}^2 \rangle \approx J(J+1) + S(S+1) + \langle \Phi_{\Lambda,S}^{(N)}(\{\mathbf{R}_k\}, \{\sigma_k\}; r) | \mathbf{L}^2 | \Phi_{\Lambda,S}^{(N)}(\{\mathbf{R}_k\}, \{\sigma_k\}; r) \rangle - 2(\Lambda^2 + \Sigma^2 + \Lambda\Sigma). \quad (4)$$

In turn, since the total angular momentum square is a two-particle property (i.e., the orbital angular momenta of different He atoms are coupled) a wave-function-based method is needed to obtain it, or at least, approaches capable of providing the second-order reduced density matrix. Explicitly,

$$\langle \Phi_{\Lambda,S}^{(N)}(\{\mathbf{R}_k\}) | \mathbf{L}^2 | \Phi_{\Lambda,S}^{(N)}(\{\mathbf{R}_k\}) \rangle = \sum_{ijkl} L_{ij} L_{kl} \Gamma_{ij;kl} + \sum_{ij} L_{ij}^2 \gamma_{ij} \quad (5)$$

with Γ and γ as the standard two-particle and one-particle reduced density matrices in the chosen one-particle basis set, L_{ij} and L_{ij}^2 being, respectively, the matrix representation of the total He angular momentum operator and its square on that basis. The modified Schrödinger equation $[H_N^{eff} - \epsilon_{JSA\Sigma v}] \chi_{JSA\Sigma v}(r) = 0$ is then solved to calculate the dopant eigenvalues and rovibrational Raman spectra (see below). The ansatz for the total wave-function of the system can be therefore written as,

$$\mathcal{F}_{\Lambda\Sigma v}^{JM(N)} = \chi_{JSA\Sigma v}(r) \Phi_{\Lambda,S}^{(N)}(\{\mathbf{R}_k\}, \{\sigma_k\}; r) \mathcal{D}_{M\Omega}^{J*}(\varphi_r, \theta_r, 0) \quad (6)$$

where $\mathcal{D}_{M\Omega}^{J*}(\varphi_r, \theta_r, 0)$ are Wigner rotation matrices depending on the \mathbf{r} polar components in the space-fixed (SF) frame.

The main approximations involved in this QC-like model are therefore: (1) the pair-wise approach for the global potential energy surface; (2) the adiabatic approach for the diatomic stretch mode; (3) the decoupling of the diatomic rotation from the He motion. The validity of the pair-wise approach along with the adiabatic approximation has been confirmed by *ab-initio* and variational calculations on complexes with two ^4He atoms [37, 38, 39, 40]. The approximation of decoupling the molecular rotation has also been tested for heavy as well as light host molecules [37, 38]. In any case, it is worth stressing that the Coriolis non-adiabatic coupling terms between quantum-chemistry-like He states, induced by the molecular rotation, can be dealt with later within this approach, e.g. [41].

2.2. Full-configuration-interaction Nuclear Orbital implementation

The hardest part of a practical calculation is obviously solving Eq. 1. As in typical electronic structure problems, one-particle basis sets comprising spherical harmonics $Y_{lm}(\theta, \phi)$ were adopted. Instead of the common Gaussians we employ radial functions that are obtained by numerically solving the Schrödinger equation of the He-AB triatomic at fixed angular orientations θ . Explicit integral expressions in this one-particle representation have been provided in Ref. 27. The integral evaluation program was interfaced to an efficient FCI code, which is a modified version of the *DYNAMIC CI* program [42]. This FCI program is based on configuration state functions (CSFs) and is optimized for a small number of fermions. Expressions for the coupling coefficients in the CSF basis can be found, e.g., in Ref. 43. In this one-particle (CFS) representation, the generic basis wave function of N fermions is

$$\Psi = D\hat{A}\{\phi_1(\mathbf{R}_1)\phi_2(\mathbf{R}_2)\dots\phi_N(\mathbf{R}_N)\Xi_{S\Sigma}^a(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)\}, \quad (7)$$

where D is the normalization factor, \hat{A} is the anti-symmetrization operator with respect to the interchange of both spatial \mathbf{R}_i and spin σ_i coordinates; ϕ_i are spatial-only one-particle orbitals, $\Xi_{S\Sigma}^a$ is the a -th spin function (CSF) for N fermions corresponding to the total spin S and its projection Σ . In this implementation the CSFs are constructed in the same way as in the MOLPRO program package [44]: they are genealogical wave functions, ordered according to an inverse lexical order [45, 46].

The spatial one-particle functions, $\phi(R_i)$, used to construct the CSFs are linear combinations of the original “atomic” orbitals. A transformation of the integrals to these orbitals which are selected to provide better convergence of the iterative FCI procedure, is performed before the FCI run. In practice, starting with the smallest basis set size, the initial orbitals are derived from the diagonalization of the Hamiltonian corresponding to an independent-particle approximation. Next, we used an increasing-orbital-space technique in which the FCI vectors obtained for each cluster size, spacial symmetry and spin value from the previous calculation with a smaller basis are projected on an expanded representation space. These FCI vectors are used as initial guesses in the iterative diagonalization. We found that this strategy significantly accelerates the convergence of the iterative FCI treatment.

2.3. Rovibrational Raman Spectra

In order to calculate the rovibrational Raman spectra, the same approach as in [26] was adopted. Hence, only the most relevant aspects are kept for further discussion. We assume linearly polarized incident light, propagating along the SF Y axis, and detection along the X axis. For a fixed energy of the incident photon, a Boltzmann distribution over ground as well as excited solvent states at a given temperature and an average over the initial rotational states is considered. Therefore, a line of intensity,

$$I_{fi}(T) \propto \frac{e^{-(\epsilon_i/kT)}}{\sum_i e^{-(\epsilon_i/kT)}} \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} |\mu_0^{f,i}|^2 \quad (8)$$

would appear at an energy $\hbar\omega_{fi} = \hbar\omega_0 - (\epsilon_i - \epsilon_f)$ of the scattered photon, i (f) being a collective index denoting the quantum numbers of the initial (final) state (i.e., $\{JS\Lambda\Sigma v\}$). The transition induced dipole moment $\mu_0^{f,i}$ can be expressed in terms of the spherical $\alpha_{f,i} = (\alpha_0^{f,i} + 2\alpha_1^{f,i})/3$ and the anisotropic $\beta_{f,i} = (\alpha_0^{f,i} - \alpha_1^{f,i})$ parts of the polarizability [49] as,

$$\mu_0^{f,i} \sim \alpha_{f,i} \begin{pmatrix} J_i & 0 & J_f \\ -M_i & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & 0 & J_f \\ -\Omega_i & 0 & \Omega_f \end{pmatrix} + \frac{2\beta_{f,i}}{3} \begin{pmatrix} J_i & 2 & J_f \\ -M_i & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & 2 & J_f \\ -\Omega_i & 0 & \Omega_f \end{pmatrix}. \quad (9)$$

with $\alpha_m^{f,i} = \langle \chi_i | \alpha_m | \chi_f \rangle$ and with α_m as the diatomic polarizability. In contrast to previous studies using this approach [26, 28, 31], the r -dependence of the $E_{\Lambda,S}^{(N)}$ eigenvalues in Eq. 3 was neglected. Since we focused on the vibrational excitation $v=1 \leftarrow 0$ of the diatomic, the relevant r range being very narrow and the energy r -dependence being very weak, this is a reasonable approximation. As in previous studies [26, 28, 31, 36], a vibrational pre-dissociation mechanism (e.g., [50]) was assumed to be responsible of line broadening. First, the VP line broadening for the He-molecule triatomic is obtained using the framework of an adiabatic angular model [51]. Hereafter, the VP line broadening of a N -sized complex is assumed to be N times that of the triatomic, $\Gamma_N/2 \sim N \times \Gamma_1/2$. This assumption was further supported by the fact that quasi-linear dependences of the FCI total energies as a function of N were obtained [33, 34, 35, 36]. Finally, the stick lines are dressed with Lorentzians of the calculated widths.

3. $^3\text{He}_N$ -DIATOMIC CLUSTERS WITH T-SHAPED INTERACTION POTENTIALS: AN OVERVIEW

Recently the FCI-NO method was applied to fermionic clusters containing $\text{Cl}_2(B)$ [33, 34], $\text{Cl}_2(X)$ [36] and $\text{Br}_2(X)$ [32, 35] as the dopant species, with typical high anisotropic He-impurity interactions, the minimum being located at a T-shaped configuration and about four or five times deeper than the He-He minimum. We first studied convergence properties upon increasing the basis set size, dealing with up to ~ 400 million configurations and 400 basis functions. As a consequence of the hard-core He-He interaction at short distance and highly anisotropic He-dopant potential, spherical harmonics comprising very high angular momentum values ($\ell_{\max} \geq 8$), with $m_{\max} = \ell_{\max}$, had to be included to get convergence. Regardless what the dopant species is, a quasi-linear dependence of the ground-state total energies with the cluster size was found as the lowest state of the triatomic would be N -times occupied. At first glance, this was surprising because we are dealing with a fermionic system in which the ^3He atoms are constrained to occupy excited one-particle orbitals. This will be explained later.

3.1. A natural orbital analysis

The robustness of the nuclear orbital approach was also tested by calculating the natural orbitals (i.e., the eigenvectors of the first-order reduced density matrix). The iso-probability surfaces for a cluster containing 4 ^3He atoms can be seen in Fig. 4 of [34]. Starting with the ring-like $1\sigma_g$ orbital, the close-lying $1\pi_u$ and $1\delta_g$ excited orbitals describe quantized rotations on the ring-plane, i.e. around the molecular axis. These natural orbitals depart slightly from the independent-particle (IP) counterparts. In the IP representation, the lowest energy levels mimic rotational energy levels of a rigid rotor on the perpendicular plane to the Z axis with energies approximatively given by $B_{\text{eff}} \times \epsilon_0 + \ell_z^2$, where B_{eff} is an effective rotational constant that is proportional to the expectation value $\langle \frac{1}{2\mu R^2} \rangle$ on the $1\sigma_g$ state, with ϵ_0 as its energy, and ℓ_z is the orbital angular momentum projection on the Z axis. Overall, high fractional occupation numbers of the natural orbitals were obtained which reflected the strong He-He correlation and the high multi-configurational character of the wave-function. Despite this, three He natural orbitals were enough to describe at the very least 91% of the He population for the largest cluster size ($N=4$). This highlighted the adequacy of the nuclear orbital approach.

3.1.1. Zeroth-order approximation to the FCI wave-function

By using natural orbitals, it was also found that the best representation of the FCI wave-function is obtained by using cylindric coordinates and one-particle orbitals that can be written as,

$$\psi_{v_\rho v_z m}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} o_{v_\rho v_z}(\rho, z) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (10)$$

The orbitals o are orthonormal with respect to integration $\int_0^\infty d\rho \int_{-\infty}^\infty dz o_{v_\rho v_z} o_{v'_\rho v'_z} = \delta_{v_\rho v'_\rho} \delta_{v_z v'_z}$, with v_ρ and v_z as the assigned quantum numbers for vibrations along ρ and z , respectively. Using (v_ρ, v_z) notation, a given orbital is symmetric with respect to inversion of z for even v_z , and anti-symmetric for odd v_z ; independently on v_ρ . It was found that the wave-function part depending on ρ and z coordinates can be described by just one in-plane orbital, meaning the ring plane perpendicular to the molecular axis and passing through its mass center, and one out-of-plane orbital (hereafter referred to as the (0,0) and (0,1) orbitals, respectively). In particular, the spatial part of the wave-function for the lowest-energy states, that are symmetric with respect to Z inversion, can be simplified to the expression: $(0,0)^N \left(\sum_I w_I \left[\prod_{i=1}^N e^{-im_i^I \phi_i} \right] \right)$, where the in-plane orbital (0,0) would be occupied N -times and the azimuthal part can be written as a sum of a few reference configurations expressed as simple products of complex exponentials for the azimuthal angles of each He atom (see Table III in [34]). The same holds true for the low-lying antisymmetric-in- Z states but now with a single-occupied out-of-plane orbital [i.e., $(0,0)^{N-1}(0,1)$]. Considering the particular case of two ^3He atoms, the zeroth-order wave-function for low-lying symmetric-in- Z states,

$$\Phi_{\text{AS}}^{(N=2)} \sim o_1(\rho_1, z_1) o_1(\rho_2, z_2) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\Lambda\phi_+} f_m^{P_\phi}(\phi_-) \Xi_{S\Sigma}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (11)$$

contains an azimuthal term depending on the half sum of the azimuthal angles, ϕ_+ describing the overall rotation around the Z axis, a spin part $\Xi_{S\Sigma}$ (written in terms of configuration state functions), and a term depending on the half difference between the azimuthal angles of the two particles, ϕ_- , written as a sum of cosine [$f_m^+(\phi_-) = \cos(m\phi_-)$] or sine-type functions [$f_m^-(\phi_-) = \sin(m\phi_-)$] depending on the symmetry with respect to ϕ_- inversion, $P_\phi = \pm$.

Similarly to previous studies by Villarreal et al. [52] and Hernández et al. [53] for the ^4He isotope, the wave-function structure in Eq. 11 can be understood by resorting to a reduced dimensional model for the half-sum and half-difference of the azimuthal angles (i.e., averaging the Hamiltonian over the doubled occupied $(0,0)^2$ orbital),

$$\langle H^{N=2} \rangle_{(0,0)} = \left\langle \frac{-\hbar^2}{4\mu R^2} \right\rangle_{(0,0)} \left[\frac{\partial^2}{\partial^2 \phi_+} + \frac{\partial^2}{\partial^2 \phi_-} \right] + \langle V^{\text{He-He}}(2\phi_-) \rangle_{(0,0)} \quad (12)$$

where μ is the reduced ^3He -diatomic mass. In this way, the reduced Hamiltonian term depending on ϕ_+ would be correlated to quantized overall rotations around the Z -axis with a frequency $\sim B_{\text{eff}}/2$. On the other hand, the eigenvectors of the Hamiltonian term depending on ϕ_- , owing to the hard-core He-He interaction, mimic particle-in-a-box states. This can be generalized to the larger cluster sizes considered: the azimuthal part of the wave-function describes particle-in-a-box-like states along with overall quantized rotation around the Z axis.

3.2. A pair density distribution analysis: short-range correlation effects

A pair density distribution analysis can reveal additional fine correlation effects and further clarify the wave-function structure. By comparing, for example, Fig. 5 of [53] and the upper panel in Fig. 5 of [36], it can be seen how the angular pair density distributions of the low-lying symmetric-in- Z states resemble the lowest- and the first-excited particle-in-a-box-like state. However, the distributions have also a shoulder at a close angle ($\gamma_{12} \sim 70^\circ$). This correlates with a feature in the radial pair density distribution that enters a little bit on the attractive region of the He-He potential (see, e.g., Fig. 7 of [34]). As a consequence, the average He-He interaction is negative (see Fig. 1 (b) in [34]). As the cluster size increases the shoulder becomes more pronounced, and a true local maximum for four ^3He atoms (see Fig. 7 of [34]). It was also found that the most probable structure is not the classical one of N ^3He atoms equally spaced on the ring plane, but there is some sort of structural “pairing” of the ^3He atoms on a plane containing the molecular axis and the perpendicular plane to that axis, as well. The average He-He attractive energy scales as a power of 3 with a number of ^3He atoms. Very similar rates were found for $\text{Br}_2(X)$ and $\text{Cl}_2(X,B)$ host molecules. These results are interesting if taking into account that the He-He potential does not support bound states in the fermionic case. In short: the impurity is not only able of holding together the otherwise unbound ^3He atoms but also of inducing their structural pairing to benefit from the weak minimum of the He-He potential. The origin of the shoulder was further clarified by carrying out a numerical test by multiplying the He-He interaction in such a way that the strengths for He-molecule and He-He interactions become similar [35]: the peak of the pair density distributions shifted to the position of the shoulder, highlighting the fact that its origin is at the minimum of the He-He potential (inset in Fig. 2 of [35]).

3.3. Global analysis

Overall, the quasi-linear behaviour of the binding-energies as a function of the cluster size can be rationalized as a balance between the progressively less attractive one-particle part, due to the filling of excited one-particle orbitals that raises the global kinetic energy but keep the He-dopant interaction as N times the one for a single particle, and the increasingly more attractive He-He part coming from long wave-function tails that penetrate into the minimum region of the He-He potential. In all fermionic cases analysed, the ground states were found for Σ -type states. A high degree of degeneracy was also found for the lowest spin states and that the larger the cluster size, the smaller the promotion energies to the low-lying excited states. These lowest spin states share nearly identical one- and two particle distributions. In fact, a further analysis shows that the excitation mode is mainly on the overall quantized rotation around the Z axis. As can be deduced by generalizing Eq. 12 to larger cluster sizes, the frequency for this motion would be $\sim B_{\text{eff}}/N$, which obviously decreases as the cluster size increases. Conversely, the hard-core of the effective He-He interaction is intensified when augmenting the number of ^3He atoms in such a way that the excited particle-in-a-box-like levels become higher in energy. It is also worth mentioned that, as can be noticed from Eq. 12, the spin term in the antisymmetric ^3He wave-function provides a less stringent constraint for the allowed global rotational levels around the Z axis $e^{i\Lambda\phi_+}$ than in the spin-less ^4He case. In order to analyze how these global results are reflected on the rovibrational Raman spectra, a Cl_2 molecule in the ground electronic state was considered, by using first a T-shaped model He-molecule potential function [36]. By comparing the spectra for different cluster sizes (see Fig. 7 of [36]), it can be noticed that the profile is increasingly more congested as the cluster grows in size because additional contributing lines appear, mainly coming from near degenerated spin multiplets, which gives rise to peaks of comparable intensities. Actually, not only the lowest spin states contribute to the spectrum but also other low-lying states describing quantized overall rotation around the Z axis. In any case, a decongested spectrum is recovered when the temperature is lowered to 0.1 K and only the ground $^1\Sigma_g^+$ state contributes.

It is worth stressing that the main conclusion obtained by using a Hartree-Fock model with a softened He-He core is corroborated by our FCI calculations. Thus, Hartree-Fock results predicted a high-degree of degeneracy for the lowest-spin states [26, 30] and, then, qualitatively explain one of the crucial experimental findings at temperatures in which doped ^4He nanodroplets are superfluid (i.e., a congested spectrum in doped ^3He clusters [54]). The qualitative agreement is attributed to the fact that short-range correlation effects are very similar within the lowest-energy manifold of states which, as a matter of fact, share almost identical pair densities. Quantitatively, Hartree-Fock energies were found to be moderately underestimated, with the relative errors oscillating between 2 and 12% [35].

4. BOSONIC $^4\text{He}_N\text{-Cl}_2(X)$ CLUSTERS: PRELIMINARY RESULTS

Very recently, a FCI-NO implementation that also deal with bosonic systems was worked out [55]. The extension is applied here to ^4He clusters containing $\text{Cl}_2(X)$ as the dopant species. The analytical form of the PES was obtained from the CCSD(T) data reported by Cybulski and Holt [56] by using a Legendre polynomial expansion in θ and a fitting to Morse-var der Waals functions in R [57]. This PES comprises two minima (see inset panel of Fig. 1): a global minimum of $\sim -45.8 \text{ cm}^{-1}$ at a linear configuration ($R_e=4.16 \text{ \AA}$) and a secondary minimum at a T-shaped configuration of $\sim -44.2 \text{ cm}^{-1}$ ($R_e=3.39 \text{ \AA}$). For comparison purposes, calculations for the ^3He case were also carried out.

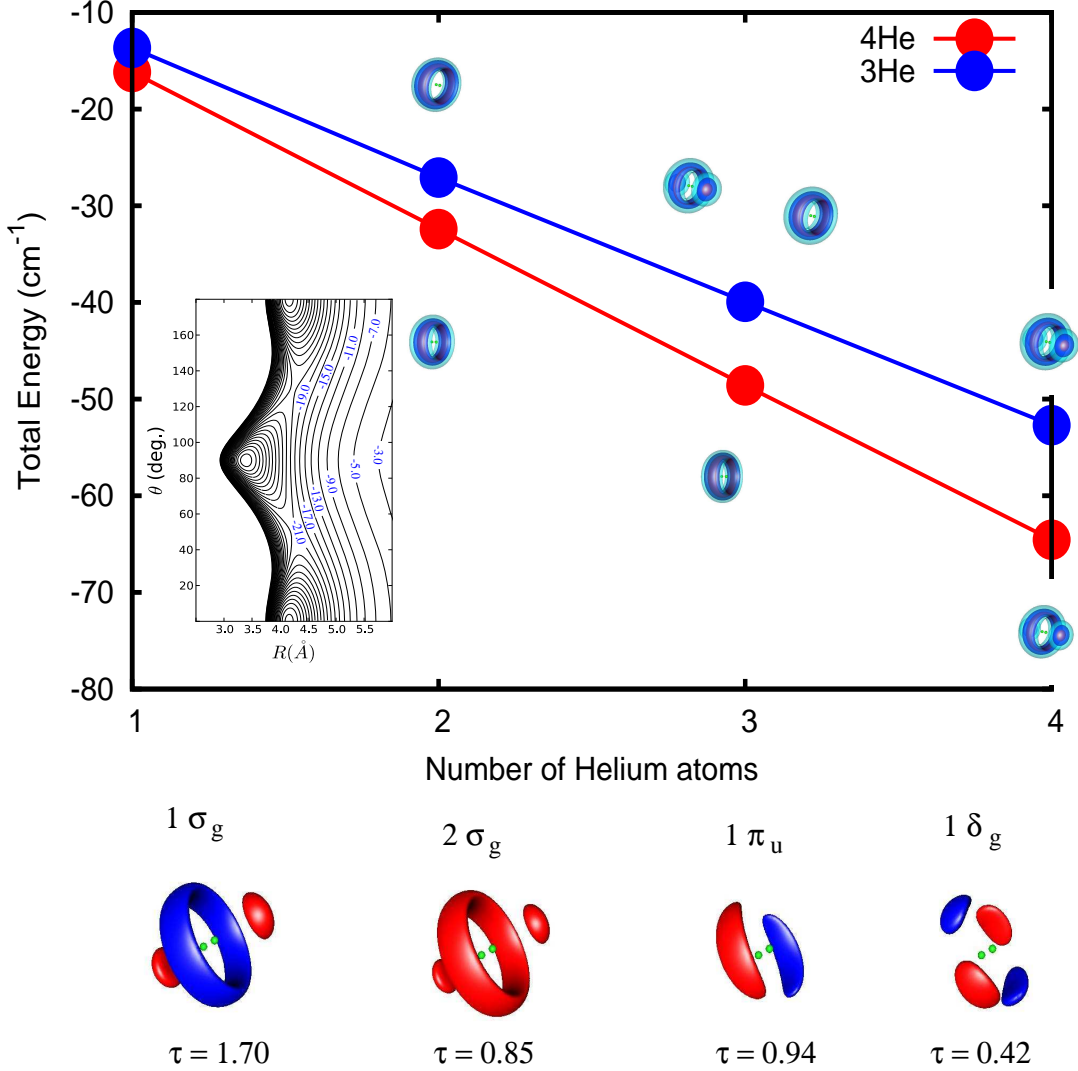


FIGURE 1. FCI energies (in cm^{-1}) of the ground ^3He and ^4He states in $\text{He-Cl}_2(X)$ clusters. Equiprobabilities density surfaces between $0.01 \times \max\{|\rho^{gs}|^2\}$ and $0.5 \times \max\{|\rho^{gs}|^2\}$ are also depicted. Inset: Contour plots of the $\text{He-Cl}_2(X)$ PES as a function of the distance of the He atom from the Cl_2 center of mass (R) and θ , the angle that \mathbf{R} forms with the bond direction. Bottom panel: Equiprobability density surfaces and occupation numbers of the relevant natural orbitals for $N=4$ and the ^4He isotope. Red and blue colors indicate positive and negative lobes of the orbitals, respectively. The probability values have been selected to be the half the maximum value attained at each natural orbital.

As can be seen in Fig. 1, the apparent global energetic aspects of the ground ^4He states do not differ too much when compared to the fermionic case. Thus, ground-state energies behave quasi-linearly with the number of ^4He atoms and, as expected due to the heavier mass of the ^4He isotope, are lower. The lowest-energy states are also of Σ symmetry and

the average pair He-He energies are negative but scale with a larger constant rate for ^4He atoms. Actually, the energies are a bit lower than N ground-state tri-atomics, in contrast with the fermionic case. This seems natural if considering that pure ^4He clusters are bound, independently of the number of He atoms. Our results are in line with the previous study carried out by Bačić et al.[58] on $(^4\text{He})_N\text{-Cl}_2(B)$ clusters ($N \leq 3$), using the Green's function Monte-Carlo method, in which a simple additive model for the total energies, as a sum of independent N $^4\text{He-Cl}_2$ and $N(N-1)/2$ $^4\text{He}_2$ oscillators, was proposed. The quasi-linear behaviour of ground-state energies was also found on $(^4\text{He})_N\text{-Br}_2(X)$ clusters ($N \leq 5$) through a configuration-interaction treatment for $J = 0$ by Felker [59].

Let us now see how the impurity is solvated by the He atoms. Although the linear minimum of the He-dopant PES is deeper, zero point energies reverse the order of stabilities in such a way that a belt around the molecular axis is filled first (see Fig. 1). However for four He atoms and both isotopes, the ground-state density flows towards the chlorine ends, in such a way that the dopant becomes fully coated. The transition to the full-coated regime is also apparent when analysing the average He-He energy which no longer scales as a power of three with the number of He atoms but quasi-linearly. In fact, it occurs when the increased average kinetic energy for ring-like states is not counterbalanced by the higher He-He attractive interaction within the ring plane. Due to the lighter mass of the ^3He isotope, the densities are more delocalized and the clustering of the ^3He atoms at the Cl_2 ends is already apparent in excited solvent states that are almost degenerated with the ground-state for $N=3$, as the one whose density is represented in Fig. 1 along with the ring-shaped density corresponding to the lowest-energy state.

The FCI wave-function make-up of bosonic clusters was also analyzed, after rotating it to the basis of natural orbitals. Independently of the cluster size, the main contribution comes from the permanent (i.e., a symmetrized Hartree product of one-particle orbitals) where all the bosons reside in the first natural orbital (i.e., the $1\sigma_g$ orbital). The absolute values of the associated coefficients, however, decrease rapidly from ~ 0.9 for $N=2$ to ~ 0.5 for $N=4$. In fact, for $N=4$, the contribution from the $(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2$ and $(1\sigma_g)^3(2\sigma_g)^1$ permanents becomes already significant (~ 0.3 and 0.2 , respectively). The fragmentation of the condensed solution, with all the ^4He occupying the same orbital, reflects, on the one hand, the transition to the full-coated regime, which is also apparent from the mixing of the independent-particle $(1\sigma_g)$ and $(2\sigma_g)$ orbitals (see Fig. 1). The depletion of the $1\sigma_g$ orbital also takes places through the promotion to the $1\pi_u$ orbital (see Fig. 1), with an occupation number that increases from 0.24 for $N=2$ to 0.92 and 0.94 for $N=3$ and 4 , respectively. In an effective one-particle picture this could be explained by taking into account that the on-site interaction on the ring-like $1\sigma_g$ orbital is increasingly more repulsive as the ring becomes more crowded.

4.1. Rovibrational $\text{Cl}_2(X)$ Raman spectra in ^4He clusters

In order to perform the spectra simulations, temperatures of 2 and 0.37 K were considered, including values for the total angular momentum $J \leq 10$ to achieve convergence. Accurate $\text{Cl}_2(X)$ polarizabilities, assumed to be unchanged by the presence of He atoms, were taken from the work carried out by Maroulis [60]. The more intense Q ($\Delta J = 0$) branches are shown in Fig. 2, which displays continuum profiles of the scattered photon intensity as a function of the energy loss between the incident and the exiting photons, $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{fi}$, measured with respect to the bare dopant forbidden transition $(J,v)=(0,1) \leftarrow (0,0)$, 554.37 cm^{-1} . The main lines contributing to the different profiles are specified as (J,Ω) where $J=J_i$. Note that $\Omega=\Lambda$ for ^4He zero-spin atoms. Focussing on the spectra at $T=2$ K, it can be observed that although the most intense lines are associated to the lowest Σ states [e.g., the one with $(J,\Omega)=(0,0)$], the intensities of the lines coming from $\Omega > 0$ states are clearly significant and, therefore, the spectra appear rather congested. This seems to be in contrast with previous results by using the Hartree method [26, 28, 31], where a decongested spectrum was obtained for that temperature in $(^4\text{He})_N\text{-Br}_2(X)$ clusters. From our viewpoint, this apparent discrepancy is due to the fact that excited He states with $\Omega > 0$ were not included in the simulations with the Hartree method. In fact, as can be seen in Fig. 2, if the temperature is lowered to 0.37 K (the temperature at which microscopic superfluidity was probed in ^4He nanodroplets [1]) and for $N > 2$, only the lowest Σ states with $\Omega=0$ contribute to the spectra (i.e., the $\Omega \neq 0$ states are not populated) and pure Lorentzian profiles are obtained. Moreover, as was found in [26, 28] and can be deduced from Eq. 9, when $\Omega_i = \Omega_f = 0$, branches with $\Delta J = \pm 1$ (P and R branches) become forbidden and diatomic-like selection rules, $\Delta J = 0, \pm 2$, are recovered, quite in line with both experimental finding and Hartree-based calculations [1, 26].

Before closing this section, the reliability of the approach of omitting the Coriolis couplings will be addressed, which arise from the $J^+L^- + J^-L^+$ term of \mathbf{j}^2 in the bosonic case (i.e., inducing a mixing between Ω and $\Omega \pm 1$ solvent states). For example, let us consider the coupling between the lowest Σ_g and Π_g states (i.e., the $\langle \Sigma_g | L^- | \Pi_g \rangle$ term). Absolute values of 0.021 , 0.032 and 0.00084 a.u. were obtained. for $N=2$, 3 and 4 , respectively. Interestingly,

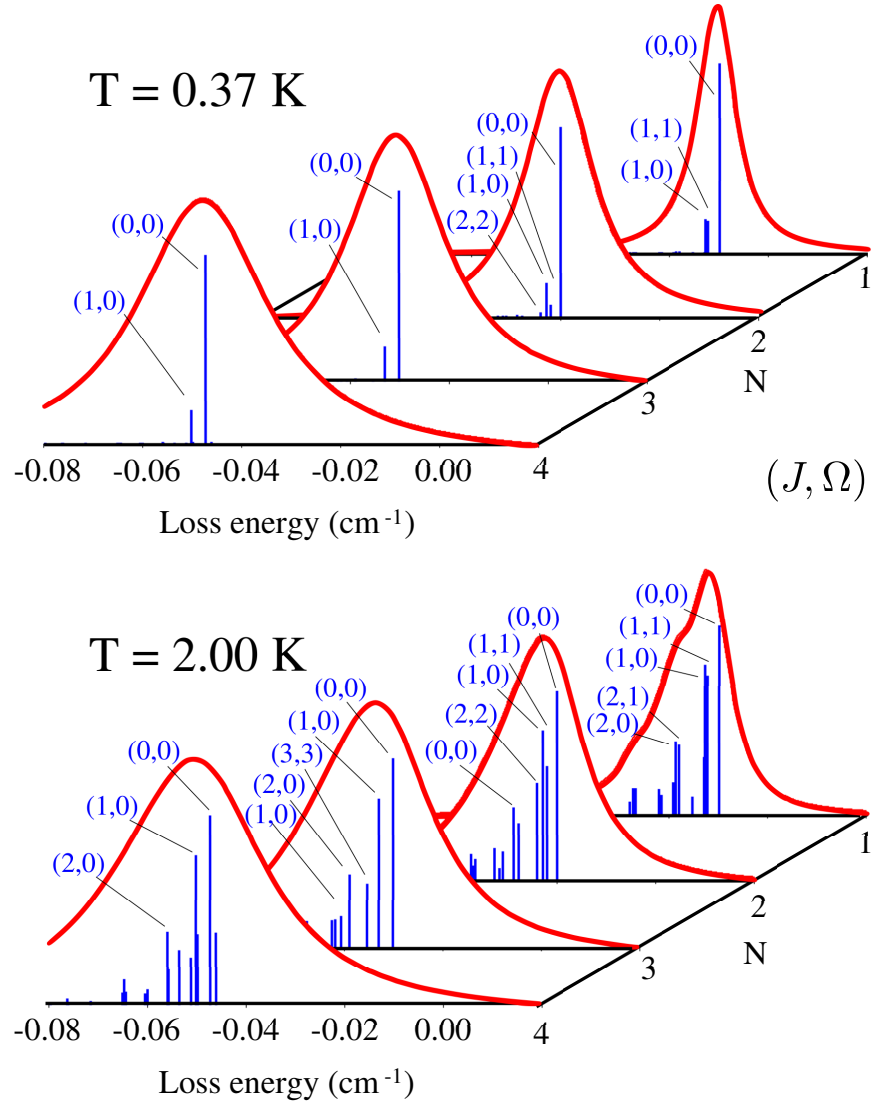


FIGURE 2. (color online) Main Q branch of the ($\nu=1 \leftarrow 0$) rovibrational Raman spectra of $(^4\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters at $T=2$ and 0.37 K.

these values decrease very significantly when the transition to the full-coated regime takes place. The same holds true for the remaining calculated Coriolis couplings: they are reduced to as little as a factor of five. This is in line with experimental studies [8] and path-integral Monte Carlo simulations [6, 61, 62], showing an interplay between the appearance of He density at the ends of a dopant molecule and the decoupling of the He angular momentum from the molecular motion. When considering the heavier Cl_2 dopant species, however, the decoupling is apparent before the transition to the full-coated regime since the magnitude of the Coriolis couplings are very small anyway. For any size, with $J \leq 10$, the mixing percentage between He states is smaller than 7%, stressing the validity of the approach of decoupling the He motion from the molecular rotation.

5. SUMMARY AND OUTLOOK

Methodological and computational aspects of a FCI-NO implementation to calculate ground and excited-state wavefunctions of fermionic solvent species in weakly bound doped clusters has been briefly described and its application

to a microscopic description of small doped ^3He clusters has been overviewed in this paper. Preliminary results for doped ^4He clusters by applying a FCI-NO implementation which deals with bosonic systems have also been presented. The global analysis of the results reveal that classical quantum chemical wave-function-based treatments to study the electronic structure of molecular systems can be properly adapted for a microscopic description of small He clusters and stress the powerful one-particle picture of these strongly correlated many-body systems. Work is in progress to make the FCI-NO treatment more efficient by implementing an optimized one-particle basis set (i.e., by using two-dimensional (ρ, z) functions and standard complex exponentials $e^{-im\phi}$) to anisotropic He-dopant potentials. The extension to mixed fermionic/bosonic systems and the work on less time-consuming but still precise methods as the multi-reference CI is also underway. The other candidates among the efficient and accurate quantum-chemistry methods are obviously those based on coupled-cluster (CC) theory [63], provided the standard Hartree/Hartree-Fock solution is replaced by a stable zeroth-order wave function (i.e., tailored to the hard-core He-He interaction problem). Very recently, methods based on CC theory have been implemented to calculate anharmonic vibrational states [64, 65].

As a future prospect, the development of embedding schemes that have been proposed, for example, in the framework of electronic structure problems [66] to link less computationally expensive methods such as DFT [23] to the FCI-NO treatment is considered (i.e., to allow the description of nanodroplets). The adaptation of the FCI-NO method to treat molecular or atomic species embedded in another quantum clusters is also an objective for future work. In particular, one interesting issue would be to perform a FCI wave-function analysis of ground and excited *para*-hydrogen (pH_2) states (i.e., considering pH_2 molecules as spin-less bosons) of molecule- $(\text{pH}_2)_N$ clusters inside He droplets, in connection with the recent evidences of microscopic superfluidity for certain cluster sizes [67, 68].

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank M. Barranco, F. A. Gianturco, J. Jellinek, M. I. Hernández, J. Navarro, A. Hernando, N. Halberstadt, J. A. Beswick and D. López-Durán for very interesting discussions and useful suggestions. N. F. A was supported by a JAE-Predoc fellowship from the CSIC. This work has been partially supported by CSIC-CM, MICINN-CSIC, and CICYT (Spain) under projects CCG08-CSIC/ESP-3680, 2007501004, and FIS2007-62006. The calculations presented here were performed at CESGA (the SuperComputer Center of Galicia), and the IFF Computer Center (CTI,CSIC).

REFERENCES

1. S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).
2. S. Grebenev, M. Hartmann, M. Havenith, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **112**, 4485 (2000).
3. J. Tang, Y. Xu, A. R. W. McKellar, and W. Jäger, *Science* **297**, 2030 (2002).
4. J. Tang, A. R. W. McKellar, F. Mezzacapo, and S. Moroni, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145503 (2004).
5. A. R. W. McKellar, Y. Xu, and W. Jäger, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 18401 (2006).
6. Y. Xu, N. Blinov, W. Jäger, and P. N. Roy, *J. Chem. Phys.* **124**, 081101 (2006).
7. A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **128**, 044308 (2008).
8. L. A. Surin, A. V. Potapov, B. S. Dumesht, S. Schlemmer, Y. Xu, P. L. Raston, and W. Jäger, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 233401 (2008).
9. F. Paesani, A. Viel, F. A. Gianturco, and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 073401 (2003).
10. S. Moroni, N. Blinov, and P. N. Roy, *J. Chem. Phys.* **121**, 3577 (2004).
11. H. Li, N. Blinov, P.-N. Roy, and R. L. Roy, *J. Chem. Phys.* **130**, 144305 (2009).
12. S. Miura, *Phys. Rev. B* **126**, 114308 (2007).
13. C. Di Paola, F. A. Gianturco, D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and J. Jellinek, *ChemPhysChem* **6**, 1348 (2005).
14. Z. Li, L. Wang, H. Ran, D. Xie, N. Blinov, P. N. Roy, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **128**, 22513 (2008).
15. S. Baroni and S. Moroni, in *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry*, edited by P. Nightingale, and C. J. Umrigar, NATO Series, Mathematical and Physical Sciences, Kluwer Academic, Boston, 1999, vol. 525.
16. P. Cazzatto, S. Paolini, S. Moroni, and S. Baroni, *J. Chem. Phys.* **120**, 9071 (2004).
17. K. Kwon, F. Paesani, and K. B. Whaley, *Phys. Rev. B* **74**, 174522 (2006).
18. J. D. Anderson, *J. Chem. Phys.* **63**, 1499 (1975).
19. A. B. McCoy, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 77 (2006).
20. E. Sola, J. Casulleras, and J. Boronat, *Phys. Rev. B* **73**, 092515 (2006).
21. P. Barletta, A. Fabrocini, A. Kievsky, J. Navarro, and A. Polls, *Phys. Rev. A* **68**, 053205 (2003).
22. R. Guardola, J. Navarro, D. Mateo, and M. Barranco, *J. Chem. Phys.* **131**, 174110 (2009).
23. M. Barranco, R. Guardiola, S. Hernández, R. Mayol, J. Navarro, and M. Pi, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 1 (2006).
24. P. Jungwirth, and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **115**, 10214 (2001).

25. N. Bernardes, and H. Primakoff, *Phys. Rev.* **119**, 968 (1960).
26. D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 053401 (2004).
27. M. P. de Lara-Castells, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. A* **71**, 033203 (2005).
28. D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *J. Chem. Phys.* **121**, 2975 (2004).
29. M. P. de Lara-Castells, R. Prosimi, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. A* **74**, 053201 (2006).
30. P. Villarreal, M. P. de Lara-Castells, R. Prosimi, G. Delgado-Barrio, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Scr.* **76**, C96 (2007).
31. M. P. de Lara-Castells, R. Prosimi, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2902 (2007).
32. M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **125**, 221101 (2006).
33. M. P. de Lara-Castells, A. O. Mitrushchenkov, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *Few-Body Syst.* **45**, 233 (2009).
34. M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **131**, 194110 (2009).
35. M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *Int. J. Quantum Chem.* (2010), microscopic description of small doped ^3He clusters through the Full-Configuration-Interaction Nuclear Orbital approach: the $(^3\text{He})_N\text{-Br}_2(X)$ case revisited, in press, doi: 10.1002/qua.22627.
36. M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **132**, 194313 (2010).
37. O. Roncero, R. Pérez-Tudela, M. P. de Lara-Castells, R. Prosimi, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2756 (2007).
38. O. Roncero, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, T. Stoecklin, A. Voronin, and J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* **128**, 164313 (2008).
39. A. Valdés, R. Prosimi, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **125**, 014313 (2006).
40. X. Wang, T. Carrington, Jr., and A. McKellar, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13331 (2009).
41. M. P. de Lara-Castells, A. Mitrushchenkov, P. Palmieri, F. L. Quére, C. Leonard, and P. Rosmus, *Mol. Phys.* **98**, 1713–1727 (2000).
42. A. O. Mitrushchenkov, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 559 (1994).
43. S. Rettrup, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 59 (1977).
44. Molpro, version 2009.1, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh *et al.*, see <http://www.molpro.net>.
45. H. J. Werner, and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
46. P. J. Knowles, and H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
47. E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17**, 87 (1975).
48. R. Barrett, M. Berry, T. Chan, J. Demmel, J. Donato, J. Dongarra, V. Eijkhout, R. Pozo, C. Romine, and H. A. Van der Vorst, *Templates for the solution of linear systems: building blocks for iterative methods*, SIAM, Philadelphia (USA), 1994.
49. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill Book Company, Inc. (Reprinted by Dover Publications in 1980), New York, 1955.
50. M. P. de Lara, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés, E. Buonomo, and F. A. Gianturco, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 336 (1995).
51. J. A. Beswick, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **73**, 3653 (1980).
52. P. Villarreal, O. Roncero, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **101**, 2217 (1994).
53. M. I. Hernández, N. Halberstadt, W. D. Sands, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **113**, 7252 (2000).
54. J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
55. M. P. de Lara-Castells, and A. O. Mitrushchenkov, Bosonic doped ^4He clusters through the Full-Configuration-Interaction Nuclear Orbital approach: a quantum-chemical perspective, unpublished.
56. S. M. Cybulski, and J. S. Holt, *J. Chem. Phys.* **110**, 7745 (1999).
57. A. Valdés, R. Prosimi, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **126**, 204301 (2007).
58. Z. Bačić, M. Kennedy-Mandziuk, J. M. Moskowitz, and K. E. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **97**, 6472 (1992).
59. P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **125**, 184313 (2006).
60. G. Maroulis, *Mol. Phys.* **77**, 1085 (1992).
61. F. Paesani, K. Kwon, and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 15401 (2005).
62. S. Moroni, A. Sarsa, S. Fantoni, K. E. Schmidt, and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 143401 (2003).
63. J. Čížek, and J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971).
64. O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **120**, 2149 (2004).
65. S. Banik, S. Pal, and M. D. Prasad, *J. Chem. Phys.* **129**, 134111 (2008).
66. T. Wesolowski, and A. Washell, *J. Phys. Chem.* **97**, 8050 (1993).
67. S. Grebenev, B. G. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **132**, 064501 (2010).
68. H. Li, R. J. Le Roy, and A. R. W. McKellar, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 133401 (2010).

Quantum solvent states and rovibrational spectra of small doped ^3He clusters through the full-configuration-interaction nuclear orbital approach: The $(^3\text{He})_N\text{--Cl}_2(X)$ case ($N \leq 4$)

María Pilar de Lara-Castells,^{1,a)} Néstor F. Aguirre,¹ Pablo Villarreal,¹
Gerardo Delgado Barrio,¹ and Alexander O. Mitrushchenkov²

¹*Instituto de Física Fundamental (C.S.I.C.), Serrano 123, E-28006 Madrid, Spain*

²*Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, Université Paris-Est, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France*

(Received 6 March 2010; accepted 15 April 2010; published online 21 May 2010)

A full-configuration-interaction nuclear orbital treatment has been recently developed as a benchmark quantum-chemistry-like method to study small doped ^3He clusters [M. P. de Lara-Castells *et al.*, J. Chem. Phys. **125**, 221101 (2006)]. Our objective in this paper is to extend our previous study on $(^3\text{He})_N\text{--Cl}_2(B)$ clusters, using an enhanced implementation that allows employing very large one-particle basis sets [M. P. de Lara-Castells *et al.*, J. Chem. Phys. **131**, 194101 (2009)], and apply the method to the $(^3\text{He})_N\text{--Cl}_2(X)$ case, using both a semiempirical T-shaped and an *ab initio* He-dopant potential with minima at both T-shaped and linear conformations. Calculations of the ground and low-lying excited solvent states stress the key role played by the anisotropy of the He-dopant interaction in determining the global energies and the structuring of the ^3He atoms around the dopant. Whereas ^3He atoms are localized in a broad belt around the molecular axis in ground-state N -sized complexes with $N=1-3$, irrespective of using the T-shaped or the *ab initio* He-dopant potential function, the dopant species becomes fully coated by just four ^3He atoms when the He-dopant potential also has a minimum at linear configurations. However, excited solvent states with a central ring-type clustering of the host molecule are found to be very close in energy with the ground state by using the *ab initio* potential function. A microscopic analysis of this behavior is provided. Additional simulations of the molecular rovibrational Raman spectra, also including excited solvent states, provide further insights into the importance of proper modeling the anisotropy of the He-dopant interaction in these weakly bound systems and of taking into account the low-lying excitations. © 2010 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3425997]

I. INTRODUCTION

Helium nanodroplets are applied as an ideal cryogenic matrix for high-resolution spectroscopic studies of trapped molecules, extracting remarkable information about the quantum solvent as the manifestation of $^4\text{He}(^3\text{He})$ superfluid (normal fluid) effects¹ and highlighting the key role of Boson (Fermi–Dirac) statistical effects. In this way, the recovering of a decongested (structured) spectrum for a OCS molecule inside ^3He nanodroplets after adding a few tenths of ^4He atoms was interpreted as a manifestation of superfluidity at the microscopic scale in doped ^4He clusters.² Further spectroscopic probes of molecules in rather small $(^4\text{He})_N$ -molecule clusters have provided insights into the onset of microscopic superfluidity for just four ^4He atoms,³ exploring its possible relationship with the clustering of the ^4He atoms at the ends of the dopant molecule at certain cluster size, as analyzed in earlier theoretical studies.^{4–6} This research could be further complemented by experimental and theoretical probes of the anisotropy of the He-molecule interactions in small doped ^3He clusters.

Accurate theoretical simulations of small and medium-size doped ^4He clusters have been provided by stochastic methods such as quantum Monte Carlo (QMC) type treatments.^{7–9} In contrast to the ^4He isotope, the application of QMC-type methods to doped ^3He clusters is problematic because one has to deal with the fermion sign problem arising from the anti-symmetry condition for the wave function imposed by the Fermi–Dirac statistics so that only upper bounds are obtained within the fixed-node approximation. This is in contrast to quantum-chemistry-like (QC-like) treatments first proposed by Jungwirth and Krylov¹⁰ that consider the ^3He atoms as “pseudoelectrons” and the atoms composing the dopant species as “pseudonuclei” (i.e., replacing Coulomb interactions by He–He and He-dopant pair potentials), with all fermionic symmetry effects being automatically included.¹¹ In the case of $^4\text{He}_2$ -diatomic complexes, the main approximations (i.e., the decoupling of the molecular rotation, the adiabatic approach for the stretch diatomic mode, and ignoring potential three-body and higher order terms in the total potential energy function) have been assessed in “exact” variational calculations.^{12–15} Within this framework, a full-configuration-interaction nuclear orbital (FCI-NO) treatment has been recently developed to calculate

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: delara@imaff.cfmac.csic.es.

energies and wave functions of “solvent” states within small doped ^3He clusters with molecular impurities. The main originality of this treatment consists in employing the Jacobi–Davidson iterative diagonalization algorithm rather than Davidson’s (the standard eigensolver in the electronic structure packages). This provides better convergence in the FCI calculation without sacrificing the repulsive region of the He–He interaction (i.e., properly dealing with the well known hard-core interaction problem), which is the common strategy in other approaches to describe doped He clusters and nanodrops as for example the Hartree/Hartree–Fock treatment^{16,17} or density functional theory based methods.¹⁸ It is worth mentioning that excited solvent states can be calculated through the FCI-NO treatment with a similar precision as the ground state. Very recently, the computational treatment presented in Ref. 19 has been significantly enhanced,²⁰ to include an increasing-orbital-space technique for accelerating the convergence. This allowed the use of much larger basis sets (up to 400 orbitals in clusters comprising up to four ^3He atoms), and the possibility of calculating one- and two-particle properties as, for example, pair density distributions and magnitudes depending on the He angular momenta, which are necessary to calculate the spectrum of a molecular dopant.¹⁶ The application of this enhanced FCI-NO to small doped ^3He clusters with $\text{Cl}_2(B)$ and $\text{Br}_2(X)$ as the dopant species^{20–22} have shown very similar results in both cases owing to the rather similar anisotropic T-shaped character of the used He-dopant potential functions.

One of the goals of this work is to evaluate the influence of using a semiempirical T-shaped He-dopant potential energy surface (PES) or an *ab initio* based one, which comprises nearly degenerate minima at T-shaped (T-well) and linear configurations (L-well) on global results, and to analyze the solvent states arising from the transfer of helium density to the ends of a dopant molecule at certain number of ^3He atoms. A second objective is to elucidate how the energetic and structural aspects of the helium environment are reflected in the rovibrational Raman spectra of the dopant species, including excited solvent states in the simulation as well. For these purposes, we have chosen Cl_2 in its ground electronic state as the host molecule by using the two forms of He– Cl_2 potential that were previously compared to experimental data in the He– $\text{Cl}_2B \leftarrow X$ excitation spectra by Huang *et al.*²³ Energetic, structural, and spectroscopic aspects of $(^4\text{He})_2\text{--Cl}_2$ clusters have been extensively studied both experimentally²⁴ and theoretically.^{25–30} In the case of the dopant in the ground state, a number of theoretical studies on $(^4\text{He})_N\text{--Cl}_2$ clusters have been reported.^{26,28,29} For example, McMahon and Whaley²⁶ carried out QMC calculations on ground and rotationally excited states of $(^4\text{He})_N\text{--Cl}_2(X)$ ($N=1, 6$, and 20) by means of a model T-shaped He-dopant potential, indicating a ground-state ring-like structure perpendicular to the Cl_2 internuclear axis in $N=6$ sized complexes and showing that the ^4He atoms surround the entire dopant for $N=20$. Later on, full dimensional variational calculations on the $(^4\text{He})_2\text{--Cl}_2(X,B)$ tetramers at zero total angular momentum were performed by Hernández *et al.*,²⁸ revealing the importance of considering the ^4He per-

mutation symmetry in order to properly simulate the $B \leftarrow X$ excitation spectra. More recent path-integral Monte Carlo simulations were carried out by Takayanagi *et al.*²⁹ on ground-state energies and one-particle density distributions on medium-sized clusters ($N < 100$), suggesting that ^4He atoms are mainly localized around the saddle point regions for $N=10$ (within the first solvation shell), and the formation of a second and third more isotropic shells for $N=40$ and 100 . No previous studies exist on $(^3\text{He})_N\text{--Cl}_2(X)$ clusters with fermionic exchange effects, which are taking into account in this work.

II. OUTLINE OF THE METHOD

As in electronic structure problems, we first solve the Schrödinger equation for the N ^3He atoms clustering a diatomic molecule, AB, at fixed values of its bond length, r ,

$$[H^{(N)} - E_{\Lambda,S}^{(N)}(r)]\Phi_{\Lambda,S}^{(N)}(\{\mathbf{R}_k\}; r) = 0, \quad (1)$$

where S is the total spin angular momentum of the He atoms. $H^{(N)}$, the analog to the electronic Hamiltonian, can be written as

$$H^{(N)} = \sum_{k=1}^N (K_k(\mathbf{R}_k) + V_k^{\text{AB-He}}(\mathbf{R}_k; r)) + \sum_{k \leq l} V_{kl}^{\text{He-He}}(|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|) - \frac{\hbar^2}{m_{\text{AB}} k \leq l} \sum \nabla_k \cdot \nabla_l, \quad (2)$$

where \mathbf{R}_k are the vectors from the diatomic center of mass to the different He atoms. $H^{(N)}$ therefore comprises one-particle kinetic, K_k , and potential energy terms, $V_k^{\text{AB-He}}$, as well as two-particle potential, $V_{kl}^{\text{He-He}}$, and kinetic energy coupling, $\nabla_k \cdot \nabla_l$, terms. The r -dependent eigenvalues and eigenfunctions are labeled according to the projection of the total orbital angular momenta $\mathbf{L} = \sum_N \mathbf{L}_k$ on the molecular axis Λ and S . For a total angular momentum $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{L} + \mathbf{S}$ (\mathbf{j} being the diatomic angular momentum) with projection onto the BF Z -axis $\Omega = \Lambda + \Sigma$ (Σ being the projection of S on Z), omitting Coriolis couplings, the effective Hamiltonian of the dopant molecule can be written as

$$H_N^{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U(r) + E_{\Lambda,S}^{(N)}(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} G. \quad (3)$$

Neglecting nonadiabatic (i.e., $\mathbf{L}_+ \cdot \mathbf{S}_- + \mathbf{L}_- \cdot \mathbf{S}_+$) corrections and averaging \mathbf{L} over the total helium wave function at $r=r_e$, G is approximated by

$$G \approx J(J+1) + \langle \mathbf{L}^2 \rangle - 2(\Lambda^2 + \Sigma^2 + \Lambda\Sigma). \quad (4)$$

In order to solve Eq. (1) within a one-particle basis representation we applied the FCI-NO method presented in Ref. 19 and extended in our recent paper,²⁰ to which interested readers may refer to.

The modified Schrödinger equation $[H_N^{\text{eff}} - \epsilon_{J\Lambda\Sigma v}] \chi_{J\Lambda\Sigma v}(r) = 0$ is then solved to calculate the dopant eigenvalues and rovibrational spectra as presented elsewhere (for example, see Ref. 16). In contrast to previous studies, however, the r -dependence of the $E_{\Lambda,S}^{(N)}$ eigenvalues in Eq. (3) was neglected. Since we focused on the vibrational excitation $v=1 \leftarrow 0$ of Cl_2 , the relevant r range being very narrow and

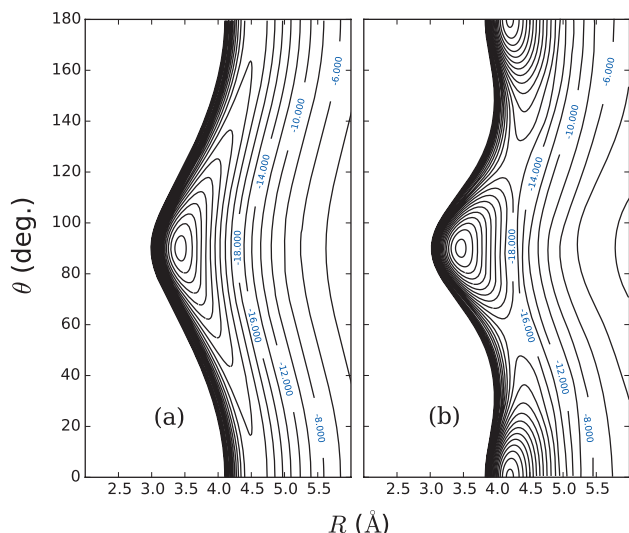


FIG. 1. Contour plots of the He-Cl₂(X) PES as a function of distance of the He atom from the Cl₂ center of mass (R) and θ , the angle that \mathbf{R} forms with the bond direction. Potential values are in cm⁻¹. (a) Left panel for the T-shaped model PES. (b) Right panel for the *ab initio*-based PES from Ref. 23.

the energy r -dependence of the energy for the quantum solvent states being very weak, this is a reasonable approximation. For a fixed energy of the incident photon, we considered a Boltzmann distribution over solvent states at a given temperature T and averaged over initial rotational states. In order to obtain continuum profiles, we have assumed a generic relaxation process by dressing the stick spectral lines for the ³He-Cl₂(X) triatomic with Lorentzians functions with associated half width $\Gamma_1/2 = 1.5 \times 10^{-3}$ cm⁻¹. Hereafter, the line broadening of a N -sized complex is assumed to be N times that of the triatomic, $\Gamma_N/2 \sim N \times \Gamma_1/2$, and the stick spectral lines are dressed with Lorentzians using these calculated widths.

III. PES AND NUMERICAL DETAILS

The Cl₂(X) interaction was described by a Morse function,³¹ $U(r) = D\{1 - e^{-\alpha(r-r_{eq})}\}^2 - D$, whereas for the He-Cl₂(X) PES a semiempirical He-dopant model PES or an *ab initio* one was employed. Contour plots of the two He-dopant PESs as a function of the Jacobi coordinates (R, θ) are displayed in Fig. 1. The model PES is built as a pair-wise addition of the He-Cl(X)V_Σ potentials as proposed by Aquilanti *et al.*³² The form of this He-Cl(X) potential is $V = V_0 + 0.4 V_2$, where V_0 is a potential energy term of the Morse-Spline-van der Waals form and V_2 is a (exp,6) Buckingham-type model potential. The resulting He-Cl₂(X) PES is rather anisotropic (see left panel of Fig. 1) with a single minimum of ~ -38.8 cm⁻¹ at a T-shaped geometry ($R_e = 3.4$ Å), which gradually decreases up to ~ -21.8 cm⁻¹ ($R_e = 4.5$ Å) at linear configurations. The Cl-Cl bond length was fixed to its equilibrium value in the ground electronic state^{25,31} (1.99 Å). As a second approach, we used the He-Cl₂(X) PES fitted to *ab initio* calculations by Huang *et al.*,²³ which uses the Morse-Spline-van der Waals parameterization of Beneventi *et al.*³³ This PES com-

prises two minima (see right panel of Fig. 1): A global minimum of ~ -40.5 cm⁻¹ at a linear configuration ($R_e = 4.2$ Å), and a secondary minimum at a T-shaped configuration of ~ -36.6 cm⁻¹ ($R_e = 3.4$ Å), with a saddle point of about -17 cm⁻¹ between the minima. It should be mentioned that there are improved *ab initio* He-Cl₂(X) PESs based on high-level *ab initio* calculations.^{29,34} These potentials are similar around the T-well regions and differ at regions close to the global minimum at the linear configuration, which is found to be deeper in most accurate *ab initio* calculations. However, zero-point energy effects reverse the relative stability of the corresponding quantum states (see below). The *ab initio* based PES of Ref. 23 is considered good enough as an example of a He-diatomic interaction with minima at both T-shaped and linear configurations although a careful comparison with possible spectroscopic measurements on (³He)_N-Cl₂(X) complexes would probably require the use of a more accurate potential.

As in our previous applications of the FCI-NO method (see Ref. 20), a basis set comprising numerical radial functions and spherical harmonics $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ was used. The radial functions, $F_n (n = 1 \dots n_{\max})$, were constructed by orthogonalization of the lowest-energy solutions of the radial Schrödinger equation for the ³He-AB triatomic at fixed angular orientations of the He atoms with respect to the diatomic, θ_n , as described in detail in Refs. 17 and 27. Our previous studies showed that a very large basis representation comprising at least $n_{\max} = 4$ radial functions and saturated angular functions ($m_{\max} = \ell_{\max}$) with $\ell_{\max} = 8$ were necessary to get converged results. Therefore, the same basis representation was employed here (i.e., a total of 324 orbitals). With this very large basis set, we are able to perform the full-CI calculations considering up to four ³He atoms (with a FCI space of about 2×10^8 configuration state functions). As mentioned in Ref. 20, work is in progress to implement an extended version of the FCI-NO method that, using an optimized basis set, allows the calculation of larger clusters. We used $m_{\text{Cl}} = 35.4537$ amu, and $m_{\text{He}} = 3.01604$ amu. In the case of employing a semiempirical He-dopant potential, the chosen set of θ_n values is $\theta_n = \pi/2 - (n-1)\pi/24$ to properly describe the neighborhood of the T-shaped equilibrium angular region. Whereas n_{\max} equidistant values of θ_n in the range $[0, \pi/2]$ were used to describe both the T-well and the L-well equilibrium angular regions when modeling the He-Cl₂ interaction with an *ab initio* PES. The convergence thresholds for the total energies, $E^{(i)} - E^{(i-1)}$ (i denoting the i th outer Jacobi-Davidson iteration¹⁹), was set to 10^{-9} cm⁻¹. Within this threshold, the norms of the residual vectors (defined as $(E - \hat{H})\mathbf{C}$) were less than 3×10^{-3} cm⁻¹ in all cases.

In order to simulate the rovibrational Raman spectra at a temperature of 0.5 K, which is over the transition temperature to superfluidity of ³He ($T_\lambda = 3 \times 10^{-3}$ K from Ref. 35), was assumed to perform the simulations. Values for the total angular momentum $J \leq 10$ were included in the calculations to achieve convergence at that temperature. The necessary polarizabilities of the dopant, assumed to be unchanged by complexation, were taken from Ref. 36.

TABLE I. (a) FCI energies (in cm^{-1}) of the lowest-energy states of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters for each (N, S) manifold using a T-shaped He-dopant model PES. The corresponding $D_{\infty h}$ symmetry is indicated in parenthesis. Energy differences between the lowest and the first excited state $\Delta\mathcal{E}$ (in cm^{-1}) for each (N, S) manifold are also indicated. (b) NO occupation numbers, τ , of relevant NOs ($\tau > 0.005$) associated to the lowest-energy states for each (N, S) . (c) Average values $\langle L^2 \rangle$ (a.u.).

(N, S)								
(a)	(1, 1/2)	(2, 0)	(2, 1)	(3, 1/2)	(3, 3/2)	(4, 0)	(4, 1)	(4, 2)
$\Delta\mathcal{E}$	-14.09(σ_g) 0.46(π_u)	-28.06(Σ_g^+) 0.82(Π_u)	-27.83(Π_u) 0.31(Σ_g^-)	-41.58(Π_u) 0.43(Δ_g)	-41.73(Σ_g^-) 1.25(Φ_u)	-54.52(Σ_g^+) 0.44(Δ_g)	-54.53(Σ_g^-) 0.13(Π_u)	-54.04(Δ_g) 2.55(Π_u)
(b)	τ (NO occupation numbers)							
$1\sigma_g$	1.0	1.53	0.99	1.24	0.98	0.94	1.13	0.94
$1\pi_u$		0.40	0.99	1.43	1.89	1.94	1.73	1.82
$1\delta_g$		0.06	0.01	0.27	0.04	0.80	0.79	0.96
$1\phi_u$			0.01	0.04	0.05	0.18	0.24	0.14
$1\gamma_g$				0.01	0.03	0.09	0.06	0.09
$1\eta_u$					0.01	0.02	0.02	0.03
(c)	$\langle L^2 \rangle$							
	3.75	7.45	8.43	12.17	11.13	14.84	14.90	18.98
	4.69	8.52	7.39	15.29	20.48	18.84	15.86	15.95

IV. QUANTUM SOLVENT STATES

The FCI-NO approach was applied to the calculation of the energies and helium wave-functions of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters, $N \leq 4$, in their ground and low-lying excited states, with all possible spin multiplicities, using both T-shaped model and *ab initio* He-dopant potentials. The different states have been classified according to the number of fermions (N), the total spin (S) and the irreducible representations within the D_{2h} symmetry group. A summary of the FCI results by using a T-shaped model potential are presented in Table I, which lists the FCI energies associated to the lowest- and first-excited states within each (N, S) manifold, the occupation numbers τ of the relevant effective “nuclear” natu-

ral orbitals (NOs) (the eigenvectors of the first-order reduced density matrix) for the lowest-energy states and the average values $\langle L^2 \rangle$ for lowest- and first-excited states, which are necessary to simulate the dopant Raman spectra.

A selection of FCI results for $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters, with an *ab initio* He- $\text{Cl}_2(X)$ PES, is displayed in Tables II–IV and Figs. 2–6. The FCI energies for the lowest-energy state within each irreducible representation of the D_{2h} symmetry group and (N, S) manifold are listed in Table II. The states that are symmetric (antisymmetric) under reflection on a mirror plane perpendicular to the dopant molecular axis have been marked with $\kappa = \pm 1$. In Table II we also show the averaged values of the squared orbital angular momentum,

TABLE II. FCI energies (in cm^{-1}) of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters using the *ab initio* based PES from Ref. 23. The states are classified according to the number of fermions (N), the total spin (S) and the symmetry within the D_{2h} point group (the corresponding $D_{\infty h}$ symmetry is indicated in parenthesis). Values in boldface correspond to the lowest energy states within a given (N, S) manifold whereas underlined values are associated to states posing He density at the two ends of Cl_2 . For $N=4$, average values $\langle L^2 \rangle$ (a.u.) are given. $\Delta\mathcal{E}$ is defined as in Table I.

N	S	$\kappa=+1$			$\kappa=-1$			$\Delta\mathcal{E}$ (cm^{-1})
		A_g	B_{3u}/B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}/B_{3g}	A_u	
1	1/2	-10.36 ($1\sigma_g$) <u>-8.55</u> ($2\sigma_g$)	-9.81($1\pi_u$)	-8.83($1\delta_g$)	<u>-8.51</u> ($1\sigma_u$)	-4.92($1\pi_g$)	-3.08($1\delta_u$)	0.55
2	0	-20.53 ($1\Sigma_g^+$)	-19.69($1\Pi_u$)	-19.58($1\Delta_g$)	<u>-19.10</u> ($1\Sigma_u^+$)	<u>-18.54</u> ($1\Pi_g$)	<u>-17.58</u> ($1\Delta_u$)	0.84
	1	-19.13($3\Sigma_g^+$)	-20.24 ($3\Pi_u$)	-19.77($3\Sigma_g^-$)	-19.10($3\Sigma_u^+$)	-18.54($3\Pi_g$)	-17.56($3\Delta_u$)	0.29
3	1/2	-29.77($2\Delta_g$)	-30.19 ($2\Pi_u$)	-29.77($2\Delta_g$)	-29.49($2\Sigma_u^+$)	-29.20($2\Pi_g$)	-28.72($2\Sigma_u^-$)	0.42
	3/2	-28.41($4\Delta_g$)	-29.23($4\Pi_u$)	-30.26 ($4\Sigma_g^-$)	-28.22($4\Delta_u$)	-29.20($4\Pi_g$)	-28.72($4\Sigma_u^-$)	1.03
4	0	-39.26($1\Sigma_g^+$)	-39.39 ($1\Pi_u$)	<u>-39.07</u> ($1\Delta_g$)	-38.94($1\Delta_u$)	<u>-39.35</u> ($1\Pi_g$)	-38.94($1\Delta_u$)	0.04
	1	<u>-38.97</u> ($3\Delta_g$)	-39.39($3\Pi_u$)	-39.52 ($3\Sigma_g^-$)	-38.94($3\Delta_u$)	-39.35($3\Pi_g$)	<u>-39.43</u> ($3\Sigma_u^-$)	0.09
	2	-38.80($5\Delta_g$)	<u>-38.35</u> ($5\Pi_u$)	-38.80($5\Delta_g$)	<u>-37.57</u> ($5\Delta_u$)	-38.32($5\Pi_g$)	-39.43 ($5\Sigma_u^-$)	0.63
		$\langle L^2 \rangle$						
4	0	18.70($1\Sigma_g^+$)	23.78($1\Pi_u$)	24.68($1\Delta_g$)	26.30($1\Delta_u$)	23.31($1\Pi_g$)	26.30($1\Delta_u$)	
	1	26.94($3\Delta_g$)	23.68($3\Pi_u$)	20.89($3\Sigma_g^-$)	26.26($3\Delta_u$)	23.16($3\Pi_g$)	22.21($3\Sigma_u^-$)	
	2	22.85($5\Delta_g$)	32.23($5\Pi_u$)	22.85($5\Delta_g$)	325.93($5\Delta_u$)	31.50($5\Pi_g$)	21.92($5\Sigma_u^-$)	

TABLE III. NO occupation numbers, τ , of significant NOs ($\tau > 0.005$) for each (N, S) lowest-energy state of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters, using the *ab initio*-based He- $\text{Cl}_2(X)$ PES from Ref. 23. First column indicates $D_{\infty h}$ symmetries of the NOs (ℓ_z is the orbital angular momentum projection on the Z axis) whereas orbital energies, ϵ , are tabulated in the second column.

(ℓ_z)	ϵ (cm^{-1})	(N, S)						
		(2,0)	(2,1)	(3,1/2)	(3,3/2)	(4,0)	(4,1)	(4,2)
		$(^1\Sigma_g^+)$	$(^3\Pi_u)$	$(^2\Pi_u)$	$(^4\Sigma_g^-)$	$(^1\Pi_u)$	$(^3\Sigma_g^-)$	$(^5\Sigma_g^-)$
		τ (NO occupation numbers)						
$1\sigma_g(0)$	-10.36	1.55	0.99	1.28	0.98	1.27	1.26	0.98
$1\pi_u(\pm 1)$	-9.81	0.36	0.99	1.37	1.89	1.38	1.86	1.88
$1\delta_g(\pm 2)$	-8.82	0.08	0.01	0.29	0.05	0.30	0.18	0.05
$1\phi_u(\pm 3)$	-6.74	0.01	0.01	0.04	0.05	0.04	0.09	0.05
$1\gamma_g(\pm 4)$	-4.91			0.01	0.02	0.01	0.03	0.02
$1\eta_u(\pm 5)$	-4.43				0.01		0.01	0.01
$2\sigma_g(0)$	-8.55					0.99	0.55	
$1\sigma_u(0)$	-8.51							0.99

$\langle L^2 \rangle$, associated to FCI states for $N=4$. The occupation numbers τ of relevant NOs corresponding to the lowest-energy states of the different (N, S) manifolds are given in Table III. Table IV lists the kinetic $\langle K \rangle$ and potential contributions to the total energy of the lowest and selected excited states for all cluster sizes. The potential term is separated in dopant-helium $\langle V^{\text{He-Cl}_2} \rangle$ and helium-helium $\langle V^{\text{He-He}} \rangle$ contributions. The upper panel of Fig. 2 displays the angular and radial (inset panel) one-particle helium density distributions around the guest molecule in the lowest-energy states, whereas the lower panel shows isoprobability surfaces of the ground-state density for $N=3$ and 4. Figure 3 shows isoprobability surfaces associated to the most important NOs for the ground state of the $(^3\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$ cluster. In Fig. 4 we display the angular and radial (inset panel) one-particle helium density distributions around the guest molecule for all the states and cluster sizes that we have considered. Finally, we plotted all the probability density distributions $D(\cos \gamma_{12})$ as a function of the angle between the position vectors of two helium atoms γ_{12} and the pair density distributions as a function of the interparticle distance $D(R_{12})$ in Figs. 5 and 6, respectively.

A. Quantum solvent states using a T-shaped model He-dopant potential

As mentioned above, the lowest FCI energies and the excitation energies with respect to the first excited state

within each (N, S) manifold are displayed in Table I. Overall, very similar results to those found for clusters with $\text{Cl}_2(B)$ as the dopant species have been found. Hence, a comparison with Table 1 of Ref. 20 clearly shows that the symmetries of the ground and the first excited states are the same, regardless the electronic state of the dopant. Additionally, the excitation energies of the first excited state, ΔE , for each (N, S) manifold are very close, with those corresponding to the X state being slightly larger. In particular, with the exception of the $^5\Delta_g$ and $^5\Pi_u$ states for $N=4$, all the ΔE values are within 0.03 cm^{-1} . This result reflects the similarity of the energy level structure of the corresponding lowest $N=1$ eigenstates that in turn, is due to a rather similar anisotropic T-shaped character of the used He-dopant PESs. In this way, the energy difference between the $1\sigma_g$ and the $1\pi_u$, $1\delta_g$, and $1\phi_u$ orbitals are of 0.46 (0.44), 1.60 (1.57), and $3.65(3.56) \text{ cm}^{-1}$ for the $X(B)$ state. As mentioned in previous studies,^{20,37} the first one-particle energy levels are roughly rotational energy levels of a rigid rotor (i.e., involving rotations on the plane perpendicular to the internuclear Cl_2 axis) on a reduced one-dimensional (1D) model implying only the azimuthal angle ϕ_i (hereafter referred to as 1D-rotor-like states). Within this model, the energy difference between the lowest $1\sigma_g(\ell_z=0)$ and the excited ($\ell_z > 0$) one-particle states can be approximated (within a relative error of about 10%) by $B_{\text{eff}} \times \ell_z^2$, where B_{eff} is an effective rotational constant that is propor-

TABLE IV. Total, kinetic and potential energy contributions associated to the lowest-energy and selected excited states of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters using the *ab initio*-based He-dopant PES from Ref. 23. Total energy values in boldface correspond to the ground solvent states whereas underlined values are associated to the lowest energy states posing He density at the two ends of Cl_2 .

	(N)							
	(1)		(2)		(3)		(4)	
	($1\sigma_g$)	($2\sigma_g$)	($^1\Sigma_g^+$)	($^3\Sigma_g^+$)	($^4\Sigma_g^-$)	($^4\Pi_u$)	($^3\Sigma_g^-$)	($^1\Sigma_g^+$)
$E_{\text{tot}}(\text{cm}^{-1})$	-10.36	<u>-8.55</u>	-20.53	<u>-19.13</u>	-30.26	<u>-29.23</u>	-39.52	-39.26
$\langle K \rangle$	8.20	8.77	16.52	17.03	25.19	25.49	33.99	35.08
$\langle V^{\text{He-Cl}_2} \rangle$	-18.55	-17.32	-36.82	-35.91	-54.59	-53.98	-71.77	-72.18
$\langle V^{\text{He-He}} \rangle$			-0.23	-0.27	-0.86	-0.75	-1.73	-2.16

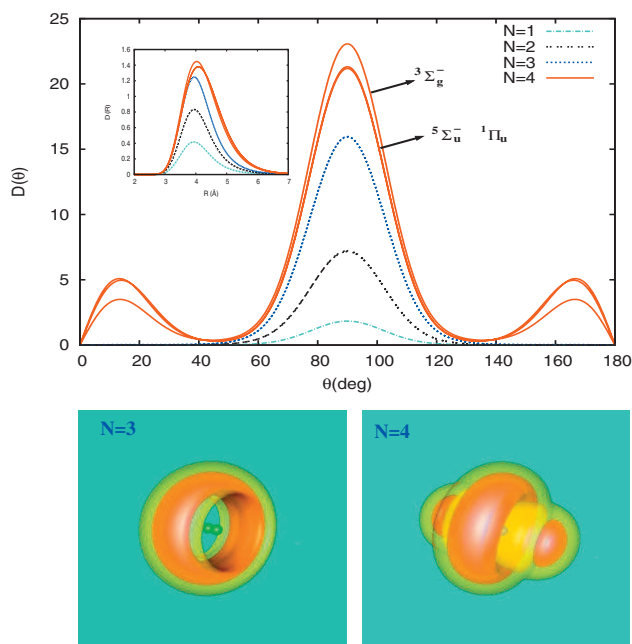


FIG. 2. Angular Helium density distributions for the lowest-energy states of $\text{Cl}_2(X)-(^3\text{He})_N$ clusters for each (N, S) manifold (from $N=1$ up to $N=4$) using an *ab initio* PES to model the He- Cl_2 interaction. The densities are normalized as $\int D(\theta)d\theta=N$. Inset: Radial density distributions normalized to the number of helium atoms. Bottom panel: Equiprobability density surfaces between $0.001 \times \max\{|\rho^{\text{gs}}|^2\}$ and $0.5 \times \max\{|\rho^{\text{gs}}|^2\}$; Left panel for $(^3\text{He})_3-\text{Cl}_2$. Right panel for $(^3\text{He})_4-\text{Cl}_2$.

tional to the expectation value of $\langle 1(2\mu R^2) \rangle$ on the corresponding zero-energy level $1\sigma_g$ state. We wish to stress here that radial one-particle density distributions on the $1\sigma_g$ states are peaked at very similar values [$3.85(X)$ versus $3.89 \text{ cm}^{-1}(B)$], the $\langle R \rangle$ expectation values being also very

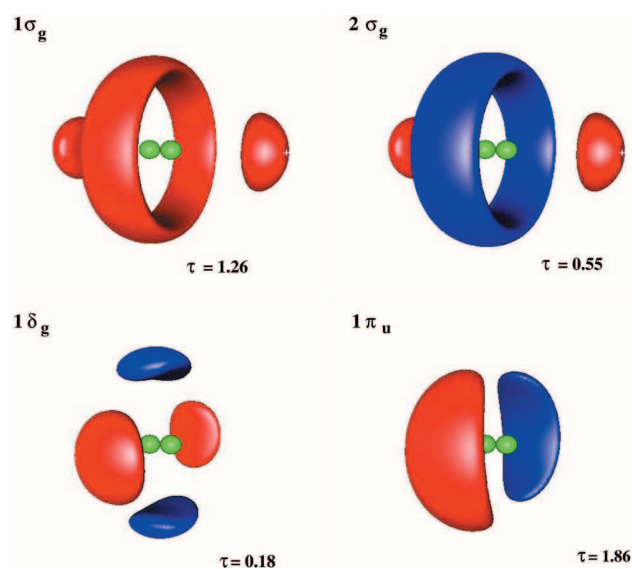


FIG. 3. Representation of relevant NO isoprobability surfaces for the ground state $(^3\text{He})_4-\text{Cl}_2(B)$ complex ($^3\Sigma_u^-$ state) using the *ab initio* model PES from Ref. 23. NO occupation numbers τ are also shown. The positions of the Cl atoms are indicated by green balls. Red and blue colors indicate positive and negative lobes of the orbitals, respectively. The probability values have been selected to be half the maximum value attained at each NO.

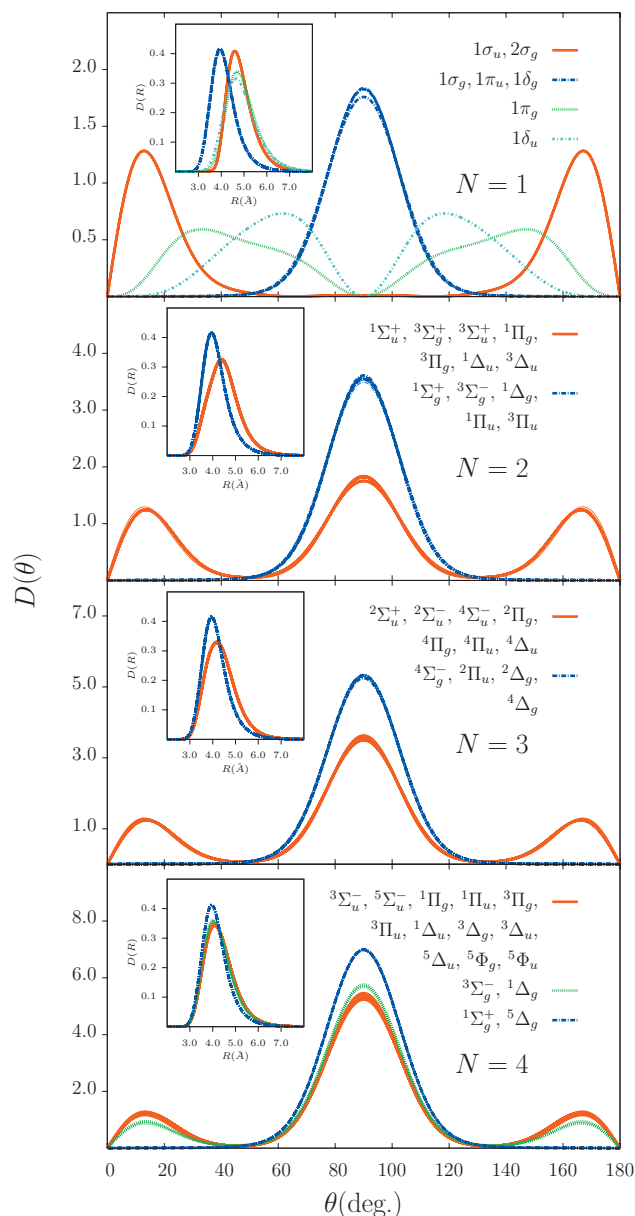


FIG. 4. Angular He density distributions in the ground and excited states of $(^3\text{He})_N-\text{Cl}_2(X)$ clusters using the *ab initio* model PES from Ref. 23. The densities are normalized as $\int D(\theta)d\theta=N$. Inset: Radial density distributions normalized to unity.

close (4.04 versus 4.11 cm^{-1}). As a result, the effective B_{eff} constant is only slightly larger (by 0.01 cm^{-1}) for the X state. If we now compare the τ values of Table II with those presented in Ref. 20, we can see that they differ by 0.04 at the most. This is not significant considering that the maximum differences between the values attained for $\ell_{\text{max}}=8$ and 9 are of the same order of magnitude. The repulsive effective on-site interaction arising from the sharply repulsive He-He wall, which is obviously the same for the dopant in the ground and excited electronic states, suppresses the double occupation of the orbitals in such a way that τ values of the most relevant (N) NOs approach unity as the cluster grows in size. This is in analogy to the fermionic Hubbard Hamiltonian model³⁸ for strongly interacting electrons in a periodic lattice. On the other hand, a further delocalization of τ values

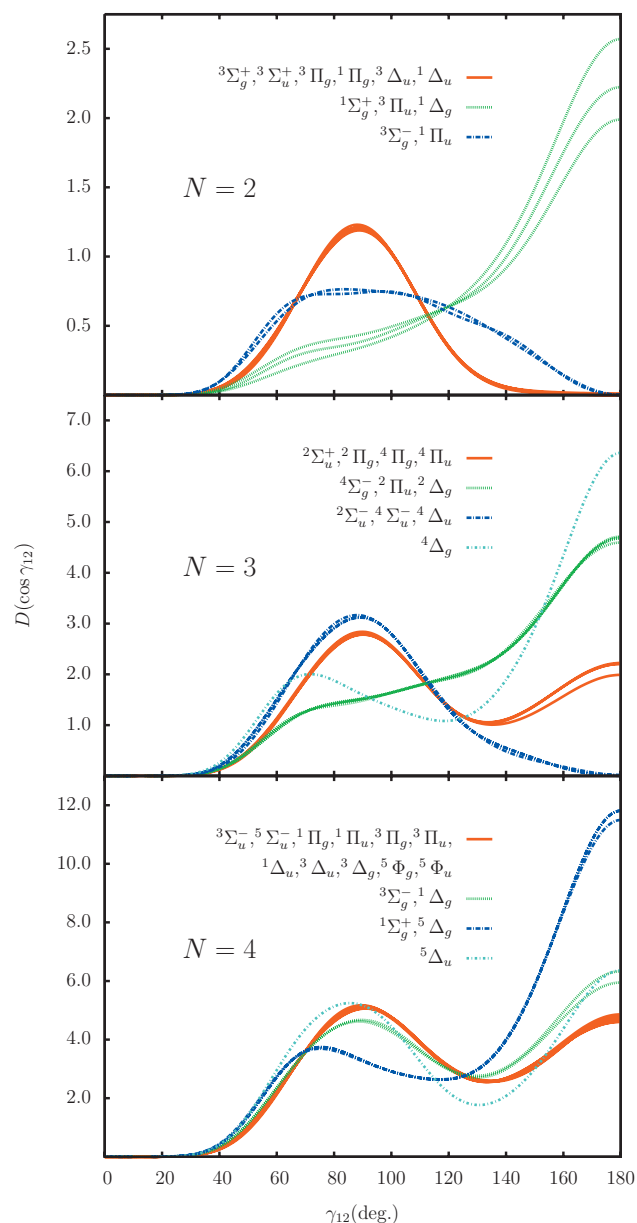


FIG. 5. Angular two-body density distributions, $D(\cos \gamma_{12})$, in the ground and low-lying excited states of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters using the *ab initio* model PES from Ref. 23. The densities are normalized as $\int d\cos \gamma_{12} D(\cos \gamma_{12}) = \binom{N}{2}$.

over orbitals with higher ℓ_z values is mainly due to the weak attractive region of the He–He potential making the average He–He interaction negative. Very similar results were also obtained for $\text{Br}_2(X)$ as the dopant species and a T-shaped model potential function in Ref. 22. As mentioned in Ref. 20, the lowest-energy spin states for any N , showing a very similar degeneracy degree when using T-shaped model potentials for Br_2 and Cl_2 as dopant species, have nearly indistinguishable pair density angular and radial distributions (see for example Figs. 2 and 3 in Ref. 22). In this way, average values $\langle V^{\text{He-He}} \rangle$ between all the lowest-energy spin states are very close. Thus, for example, for $N=4$ they differ by less than 1.5%. Furthermore, the He-dopant energy contribution can be approximated to better than 2% to that of N triatomics

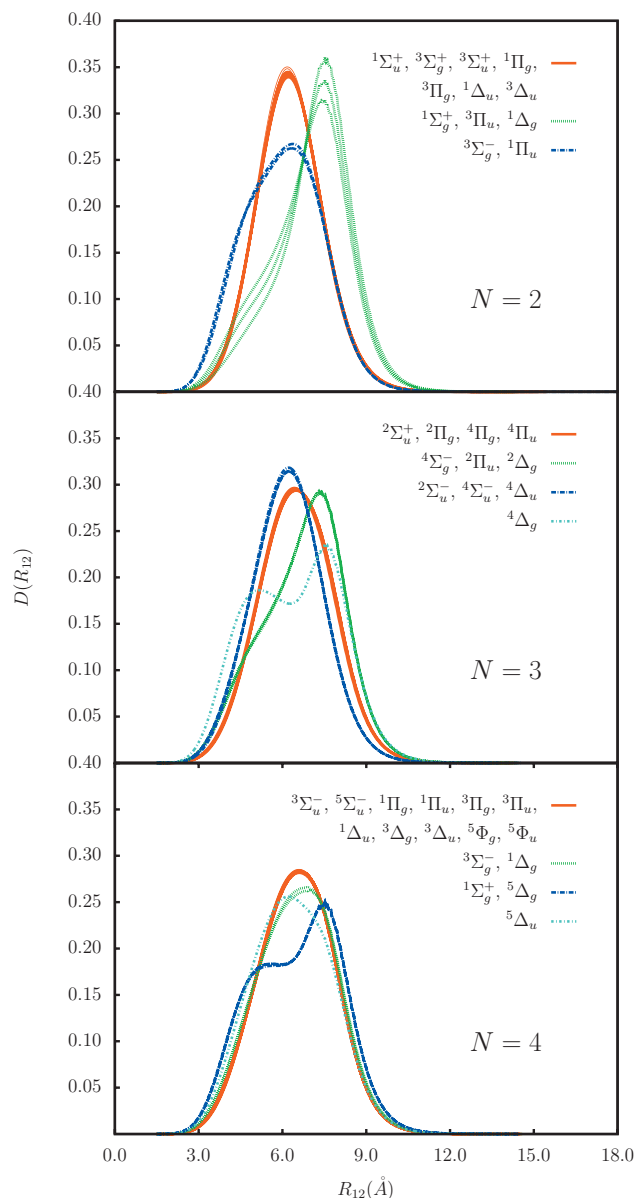


FIG. 6. Two-body density distributions as a function of the He–He distance, $D(R_{12})$, in the ground and low-lying excited states of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(X)$ clusters using the *ab initio* model PES from Ref. 23. The densities are normalized as $\int dR_{12} D(R_{12}) = 1$.

in the $1\sigma_g$ state, for all the calculated states. Therefore the lowest-energy spin states differ mostly in the average $\langle K \rangle$ contribution. Whatever the cluster size and spin multiplicity be, the ground-energy states are always of Σ symmetry (i.e., $1\Sigma_g^+$, $4\Sigma_g^-$, and $3\Sigma_g^-$ for $N=2, 3$, and 4 , respectively). A further analysis of the wave-function structure in terms of a reduced dimensional model that decouples the azimuthal degrees of freedom from the rest (similar to the one presented in Refs 27 and 28 for two ^4He atoms) shows that the higher energy Π and Δ states resemble overall rotations around the Z axis with an excitation energy approximately given by $(B_{\text{eff}}\Lambda^2)/N$. As a result, the two lowest energy states for $N=2(3)$ differ by $0.23(0.15) \text{ cm}^{-1}$ which is a half (a third) of the energy difference between the $1\sigma_g$ and the 1π state (i.e., 0.46 cm^{-1}). The same holds true for the $5\Delta_g$ state ($N=4$), in

which the $^3,1\Sigma_g^{+,-}$ states remain practically degenerated. It is worth noticing that these quantum solvent states are forbidden for clusters composed of spin-less ^4He atoms due to the symmetry condition for the wave function imposed by Bose statistics. For example, the spatial components of the wavefunctions for the $^3\Pi$ ($N=2$) and the $^5\Delta_g$ ($N=4$) states, which obviously can be decoupled from the spin part, are antisymmetric. The excitation modes of He atoms in the $^3\Pi_u$ and $^1\Delta_g$ states for $N=4$ can also be assigned to global excitations around Z with a promotion energy of about a quarter of the energy difference between the $1\sigma_g$ and the 1π and $1\delta_g$ orbitals. In the same way, the energy difference between the $^2\Delta_g$ and $^4\Phi_g$ states and the ground state could be approximated as $(B_{\text{eff}}\Lambda^2)/3$, with predicted values of 0.6 and 1.2 cm^{-1} , falling in line with the actual values shown in Table I. Globally, all excited states within the low-energy edge of the excitation spectrum for $N=3$ could be correlated with those of an “effective” fermionic particle (i.e., the total spin of the complex is half-integer) of mass $3 \times m_{\text{He}}$. The fact that the rotational excitations are around the molecular axis is clearly demonstrated by the expectation values $\langle \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 \rangle$, which are quite close between states within the same cluster size, as can be inferred from Table I. The wave-function structure of the second and third excited states for $N=2$ and the $^5\Pi_u$ state for $N=4$ is more complex because, along with global excitation around the Z axis, He–He bending excitations are also involved.

Overall, as in previous studies with $\text{Cl}_2(B)$ and $\text{Br}_2(X)$ as dopant species, global results show that the favored clustering of ^3He around the dopant species in the ground and in low-lying excited states is such that the He-dopant potential interaction is maximized, forming a delocalized equatorial ring around the dopant axis. In this way, the $\langle V^{\text{He-Cl}_2} \rangle$ values for any N are approximately N times the value attained for the zero-energy level of $N=1$. In line with previous results by McMahon and Whaley,²⁶ when using a quite similar T-shaped He– Cl_2 potential, we found that ringlike structures are practically unchanged by small rotational excitations (around the Z axis in our case). Departing from the classical picture of He atoms occupying equivalent positions on the annular ring, ^3He atoms tend to form pairs on the broad belt around the dopant in order to also benefit from the very weak He–He attractive part of the potential, with the average He–He interaction per pair being negative and scaling linearly with N . These short-range correlation effects raise the $\langle K \rangle$ average (i.e., due to promotion to orbitals with high m values), which is somewhat counterbalanced by the negative $\langle V^{\text{He-He}} \rangle$ contribution, resulting in a quasilinear scaling of ground state total energies with the number of particles. Consistently, the averaged values of the squared orbital angular momentum, $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$, corresponding to the lowest-energy states also increase almost linearly with the cluster size N .

B. Quantum solvent states using an *ab initio* based He-dopant potential

1. Independent-particle $N=1$ states

As mentioned above, the *ab initio* based PES (Ref. 23) mainly differs from the semiempirical PES in posing both T-

and L-wells, with the strengths of the He-dopant interaction at the T-shaped minimum differing by only 1.7 cm^{-1} . Although the L-well is deeper by $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$, Table II clearly shows that zero-point energy effects reverses the order of stabilities of the T- and L-wells and the ground T-shaped $N=1$ eigenstate (the $1\sigma_g$ orbital whose density is represented in Figs. 2 and 4) becomes about 1.7 cm^{-1} more stabilized than the lowest $N=1$ state with an associated density mainly located at a linear configuration (the $2\sigma_g$ orbital in Fig. 4).

By focusing on the Z -symmetric ($\kappa=+1$) excited orbitals of Table II and the two first columns of Table III, we see that the $\ell_z > 1$ independent-particle orbitals can be assigned to 1D-rotor-like states, as when using a model T-shaped potential (see above). Consequently, they differ mostly in the azimuthal part, with the angular $D(\theta)$ and radial $D(R)$ density distributions being very similar (see Fig. 4). As in the case of the T-shaped potential, the estimated B_{eff} is close to 0.4 cm^{-1} .

On the other hand, the $2\sigma_g$ orbital and the lowest-energy ($\kappa=-1$) $1\sigma_u$ orbital are localized on the linear minimum regions of the *ab initio* PES. Therefore, the $D(\theta)$ distributions display two peaks close to $\theta=180^\circ$ and 0° , the $D(R)$ density being shifted by about 0.6 Å with respect to the T-shaped orbitals. Table II shows that these two orbitals are almost degenerate, with the energy difference being about 0.04 cm^{-1} . This is expected due to the negligible overlapping between very distant orbitals located at the chlorine ends. Finally, the $\kappa=-1$ $1\pi_g$ and $1\delta_u$ orbitals are mainly localized on the saddle point regions of the He-dopant potential albeit a bit polarized toward the L- and T-well regions, respectively (see Fig. 4). Their energies are rather high and therefore the corresponding occupation numbers are negligible in any of the $N \leq 4$ states considered in this work. Although it can be expected that these orbitals will be populated for larger cluster sizes (i.e., giving rise to the formation of two lateral rings around the dopant) we found no sign of the existence of ground state densities peaked only at the saddle point regions for $N > 4$, as found in Ref. 29 for a $(^4\text{He})_N\text{-Cl}_{10}$ cluster through finite-temperature path-integral Monte Carlo calculations, using an *ab initio* potential which attains a deeper well at linear configurations.

2. Lowest-energy solvent states

When focusing on the results associated to the ground solvent states in Table II, we find that the total energies scale almost linearly with the number of He atoms and that these states always correspond to $\Lambda=0$ (i.e., they are Σ states). By comparing Tables I and II, we can see that, regardless of the used PES, the ground solvent states have the same symmetry. Up to $N=4$, the ground states are very similar to those obtained by using model T-shaped potentials. As clearly shown in the top part of Fig. 2, the local angular densities near the impurity are highly structured and peak around $\theta=90^\circ$. The ^3He atoms in the lowest-energy states only populate this attractive well up to $N=3$. In this way, the radial distributions peak at almost the same value as for the independent particle $1\sigma_g$ state ($R \sim 3.9 \text{ Å}$), see the inset of Fig. 2. By comparing the results displayed in Table I and III, we also observe that τ values are very close when using T-shaped or *ab initio*

He–Cl₂ PESs with N up to 3. As in the T-shaped model PES case, the $\langle V^{\text{He-Cl}_2} \rangle$ contribution to the total energy (see Table IV) can be approximated as N times the $\langle V^{\text{He-Cl}_2} \rangle$ value for the zero-energy $N=1$ level (within 2%). Up to $N=3$, both angular and radial pair density distributions associated to the ground solvent states (see Figs. 5 and 6) are also very similar to those obtained not only for Cl₂(X) but also for Cl₂(B) and Br₂(X) as dopants by using T-shaped potential functions to model the He-dopant interaction.^{20,22} Thus, radial pair densities, $D(R_{12})$, peak at $\sim 2 \times R_{\text{eq}}^T$ (R_{eq}^T being the equilibrium distance on the T-well) and develop a shoulder at $\sim 2 \times R_{\text{eq}}^T \times \sin(\gamma_{12}/2)$ ($\gamma_{12}=70^\circ$), correlating with the second feature located at $\cos(\gamma_{12}) \sim 0.35$ in the angular pair densities (compare Fig. 5 with 6 of Ref. 20). As a result, $\langle V^{\text{He-He}} \rangle$ contributions to the total energies differ by less than 0.02 cm⁻¹ to those obtained, for example, for the Br₂(X) case (see Table 3 of Ref. 22).

a. The special case of the $^3\Sigma_g^-$ state for $N=4$. By comparing Tables I and II, we can see that the ground solvent state for $N=4$ is also a $^3\Sigma_g^-$ state. However, the characteristics of this state differ significantly from those obtained with a T-shaped potential. As clearly shown in Fig. 2, a portion of the ground-state density flows from the T-configuration into the linear ones, so that two side peaks appear at θ values close to 0° and 180° and the radial density distribution exhibits a maximum which is slightly shifted outwards. The transition from a ring-shape coating for $N=3$ to a fully dopant solvation for $N=4$ is clearly apparent in the isoprobability surfaces that are shown at the bottom of Fig. 2. We can also notice that the ^3He atoms are rather delocalized over the ring. Hereafter, the states with a ring-shaped density will be referred to as ringlike states while the states posing density at the two Cl₂ ends will be denoted as ring-stacker-like states. The analysis of NOs and associated τ values for this $^3\Sigma_g^-$ state is a bit more involved than in the model PES case. A plot of isoprobability surfaces corresponding to the relevant NOs is given in Fig. 3. In contrast to the T-shaped potential case in which the relevant NOs differ only slightly from the $N=1$ independent-particle orbitals,²⁰ the mixing of the original $1\sigma_g$ and $2\sigma_g$ orbitals is clearly apparent in Fig. 3. This hybridization results in two stabilized NOs with a belt-shaped ring and two lobes at the chlorine ends. By comparing τ values in Tables I and II for this state, we can see that the population of $1\delta_g$ and $1\phi_u$ equatorial NOs significantly decrease when the $2\sigma_g$ is being populated. In contrast, the $1\pi_u$ orbital occupation number increases. As a consequence of the population of the regions near the two poles of the molecule, the angular pair density distribution (see Fig. 5) develops a second maximum at $\theta_{12}=90^\circ$ (i.e., the most probable angle between a He atom on the ring and another atom on one of the two lobes at the Cl₂ ends).

b. Energy partition analysis from $N=1$ up to $N=4$. In order to better understand why the $^3\Sigma_g^-$ state is more stable than a ringlike one for $N=4$, we compare the $\langle K \rangle$, $\langle V^{\text{He-Cl}_2} \rangle$, and $\langle V^{\text{He-He}} \rangle$ contributions to the total energy between the lowest-energy ringlike states and those posing ^3He density at the two ends of Cl₂ in Table IV. As compared with the $1\sigma_g$ ringlike orbital, the $2\sigma_g$ orbital attains a less attractive aver-

age He-dopant interaction. As a consequence, regardless the numbers of particles, ringlike states have more negative $\langle V^{\text{He-Cl}_2} \rangle$ values. The opposite holds true for the $\langle K \rangle$ expectation values up to $N=3$. The He–He contribution per pair scale almost linearly for ringlike states with a very similar rate to that found by using T-shaped He-dopant potentials for Cl₂ and Br₂. On the other hand, the average He–He interaction between n ^3He atoms localized on the ring and one ^3He atom on the two ends of the molecule, which is also negative owing to the attractive long-range region of the He–He potential, scales almost linearly with n . Indeed, as the cluster grows in size the He–He interaction becomes more attractive on ringlike states. However, as analyzed in previous studies,^{20,22} the linear behavior of the He–He contribution per pair in ringlike states is at the expense of populating orbitals with very high m values, eventually raising the average kinetic contribution. Therefore, for $N=4$, the increased average kinetic energy for the ringlike $^1\Sigma_g^+$ state is not compensated by the higher He–He and He-dopant attraction and the $^3\Sigma_g^-$ state becomes 0.26 cm⁻¹ lower in energy. Overall, the appearance of helium density at the ends of the molecule could be interpreted as the result of a competition between short- and long-range ^3He – ^3He correlation effects.

c. Lowest-energy spin multiplets. Up to $N=3$, all the lowest-energy spin states have the same characteristics than those obtained with a T-shaped He–Cl₂ potential. Thus, τ values are practically the same (compare Tables I and III). The same holds true for the pair densities that can be compared to those presented in Refs. 20 and 22, also using T-shaped He-molecule potential functions. Once again, this similarity corroborates the major role of dynamical short-range correlations effects between the ^3He atoms encircling a molecule. For $N=4$, not only the lowest-energy triplet but also the singlet and quintet states are very different to those obtained when using a T-shaped potential. For example, the lowest energy quintet state is a Σ_u^- state, whereas the Δ_g state, which is the lowest quintet state when using a semiempirical PES, is about 0.6 cm⁻¹ higher in energy. The lowest-energy states with maximum spin unpairing have a single-reference configuration. The $^5\Delta_g$ state is approximately described by a $(1\sigma_g)(1\pi_u^2)(1\delta_g)$ reference configuration, whereas the $^5\Sigma_u^-$ one is dominated by a $(1\sigma_g)(1\pi_u^2)(1\sigma_u)$ configuration (see Table III). In an effective one-particle picture, the energy ordering of these two states reflects the competition between $(1\delta_g)$ and $(1\sigma_u)$ orbitals to accommodate one ^3He atom. The $1\delta_g$ orbital is slightly lower in energy (-8.9 versus -8.6 cm⁻¹) whereas the hard-core repulsion between a ^3He atom located near the poles of the dopant and another one on the equatorial ring is spatially suppressed, as compared to that between He atoms on the broad belt encircling the dopant. The second factor is expected to be increasingly more important as the cluster size increases (i.e., the effective on-site interaction on the $1\delta_g$ orbital is increasingly more repulsive as the annular ring becomes more crowded). Thus, the $^3\Delta_g$ state for $N=2$, dominated by a $(1\sigma_g)(1\delta_g)$ configuration becomes 0.2 cm⁻¹ lower in energy than the $^3\Sigma_u^+$ state, which is well described by a $(1\sigma_g)(1\sigma_u)$ reference configuration. On the other hand, the $^4\Pi_u$ state for $N=3$, dominated by a $(1\sigma_g)(1\pi_u)(1\sigma_u)$ configuration, becomes 0.07 cm⁻¹ lower in

energy than the ${}^4\Phi_u$ state, which can be approximately described by a $(1\sigma_g)(1\pi_u)(1\delta_g)$ reference configuration. Actually, a further partition of the total energy shows that the average He–He interaction, as well as the average He–dopant interaction, is more attractive in the ringlike ${}^3\Sigma_u^+$ and ${}^4\Phi_u$ states than in the ring-stacker-like ${}^3\Sigma_u^+$ and ${}^4\Phi_u$ states so that the transition to a “full-coated” regime is not due to a larger He–He repulsion but to the fact that the comparatively larger kinetic energy contribution for ringlike states is no longer counterbalanced by the more attractive He–dopant and He–He interactions at certain cluster size.

It is also interesting to compare τ values between the (N, S) pairs $(3, 1/2)/(4, 0)$ and $(3, 3/2)/(4, 2)$ in Table III. In fact, we can see that for both pairs the τ values for $N=3$ NOs, located around the equator of the molecular axis, are practically conserved. For $N=4$, the additional ${}^3\text{He}$ atom in the lowest energy $(4, 0)$ and $(4, 2)$ states populates $2\sigma_g$ and $1\sigma_u$ orbitals, with the corresponding occupancies approaching one. Actually, for most states, the $2\sigma_g$ and $1\sigma_u$ NOs are very close to the $2\sigma_g$ and $1\sigma_u$ independent-particle orbitals (with τ values being ~ 0.99). For $N=4$, we only found two cases with significant mixing between $1\sigma_u$ and $2\sigma_g$ orbitals: The ${}^3\Sigma_g^-$ ground state and the ${}^1\Delta_g$ state. Once again, the adiabatic conservation can be qualitatively understood by taking into account that the short-range correlation between a ${}^3\text{He}$ atom located at the poles of the dopant and those filling the equatorial ring is spatially suppressed.

Figures 4–6 clearly show that the density distributions take place in the lowest-energy spin multiplets for $N=4$ are quite similar. Major differences are found for the ${}^4\Sigma_g^-$ state, with the $D(R)$ and $D(\cos \gamma_{12})$ distributions peaking a little more at 90° and 180° , respectively. Since the lowest energy singlet and quintet state are formed from $N=3$ states with practically identical distributions, the distributions of these $N=4$ states can be understood to be very much alike as well. By analyzing the individual kinetic and potential energy contributions, we could see that they are very close to those found for the ${}^4\Sigma_g^-$ state, although the latter attains a slightly more attractive (by 0.1 cm^{-1}) average He–He interaction.

3. Excited solvent states

a. The $({}^3\text{He})_2\text{--Cl}_2$ case. We found that the excited $\kappa=+1$ states for $N=2$ are very similar to those obtained for the T-shaped potential case. Thus, the $\Delta\mathcal{E}$ values differ by less than 0.02 cm^{-1} . The first excited singlet and triplet involve a He–He bending excitation mode within the equatorial ring plane, the angular pair density distributions (see top panel of Fig. 5) resembling those obtained for the first-excited particle-in-a-box states in Refs. 27 and 28 by using T-shaped He–dopant potentials. The second excited singlet, the ${}^1\Delta_g$ state, is also a ringlike state (see Fig. 4). As the lowest triplet state, it involves an overall rotation mode around the Z axis. Therefore, the pair density distribution is quite close to that obtained for the ground state. The second excited triplet (the ${}^3\Sigma_g^+$ state) is the lowest-energy $\kappa=+1$ state that poses helium density at the chlorine ends (see Fig. 4). It can be very well described by a single $(1\sigma_g)(2\sigma_g)$ reference configuration.

Consequently, the angular pair density distribution is peaked at $\gamma_{12}=90^\circ$ and the radial pair density distribution is shifted to a shorter R_{12} value as compared to the ground-state density.

The wave function structure for $\kappa=-1$ states is rather simple. They attain a clear dominant $(1r.l)(1\sigma_u)$ configuration, where $1r.l$ refers to a $1\sigma_g$, $1\pi_u$, and $1\delta_g$ ringlike orbitals for Σ , Π , and Δ states, respectively. In fact, the energy splitting between these states match almost perfectly with the energy differences among the corresponding $1r.l$ orbitals. In Table II, we can also see that the states having the same spatial symmetry but different spin multiplicity are almost degenerated. These states obviously differ in having a $1\sigma_u$ orbital with a spin-up or spin-down ${}^3\text{He}$ atom, with the degeneration arising from the negligible exchange contribution with the $1r.l$ orbitals. Similarly, as a consequence of the quasidegeneration between the $2\sigma_g$ and $1\sigma_u$ orbitals, the total energies of the ${}^3\Sigma_g^+$ and ${}^3\Sigma_u^+$ states differ by less than 0.03 cm^{-1} . This high-energy degeneracy persists for larger cluster sizes.

b. The $({}^3\text{He})_3\text{--Cl}_2$ case. All the states within the $\kappa=+1$ manifold but the ${}^4\Pi_u$ state are ringlike states, having almost identical one-particle density distributions (see Fig. 4). As for the T-shaped potential case (see Fig. 8 of Ref. 20), the ${}^4\Delta_g$ state involves an excited He–He vibration mode. The associated angular and radial pair density distributions are two-side peaked and differ largely from the distributions attained by the rest of ringlike states, which are practically identical. As mentioned above, the first excited quadruplet state is of Π_u symmetry while the Φ_u state, which is more stable by using T-shaped model potentials, is found to be 0.07 cm^{-1} higher in energy. The pair density distributions associated to the Π_u state (see Fig. 5) suggest that the most probable structure may be T-shaped and planar with two ${}^3\text{He}$ atoms located on the equatorial plane and at opposite sides of a vector of $\sim 2 \times R_e^T$ length, with another ${}^3\text{He}$ atom along the molecular axis at a distance $\sim R_e^L$ from the dopant’s center of mass (R_e^L indicating the equilibrium distance on the L-well). In this way, the angular pair density is two-side peaked at $\gamma_{12}=90^\circ$ and $\gamma_{12}=180^\circ$. On the other hand, the radial pair density distributions are broader than for $N=2$ owing to the overlapping of maxima attained at different R_{12} values. Very similar distributions are attained by the ${}^4\Pi_g$ and ${}^2\Pi_g$ ($\kappa=-1$) states, which can be described with a single $(1\sigma_g)(1\pi_u)(1\sigma_u)$ configuration.

The ${}^2\Sigma_u^+$ state for $N=3$ is formed from the ${}^1\Sigma_g^+$ state for $N=2$ after filling the $1\sigma_u$ orbital with one ${}^3\text{He}$ atom and the τ values associated to $r.l.$ orbitals for the ${}^1\Sigma_g^+$ states are therefore practically conserved. Similarly, the higher energy ${}^2\Sigma_u^-$ and ${}^4\Sigma_u^-$ states have the same wave function structure that the $N=2$ ${}^3\Sigma_g^-$ state but with an additional filled $1\sigma_u$ orbital. Thus, the energy difference among ${}^2\Sigma_u^-$ and ${}^4\Sigma_u^-$ states is practically the same compared to the energy difference between the ${}^3\Sigma_g^-$ and ${}^1\Sigma_g^+$ states for $N=2$. By considering that the ${}^3\Sigma_g^-$ state poses a $D(\gamma_{12})$ distribution with the maximum region close to $\gamma_{12}=90^\circ$, it can be understood that the distributions associated to the ${}^2\Sigma_u^-$ and ${}^4\Sigma_u^-$ states are all peaked at $\gamma_{12}=90^\circ$. Summarizing, the wave function structures of all

the lowest $\kappa=-1$ states for $N=3$ can be correlated with those obtained for the lowest-energy states for $N=2$, that are practically unchanged.

c. *The $(^3\text{He})_4\text{-Cl}_2$ case.* Focusing on the results for $\kappa=+1$ ($N=4$) states in Table II and Fig. 4, we find that only the $^1\Sigma_g^+$ and $^5\Delta_g$ states are ringlike states. Their characteristics are very similar to those found by using T-shaped He-dopant potentials. Both states share very similar pair distributions (see Figs. 5 and 6) that have previously been discussed in Ref. 20. As for $N=2$ and 3, the $\kappa=-1$ states are formed by adding an extra ^3He atom on the $1\sigma_u$ orbital to the lowest-energy $N-1$ ringlike states, with the “source” state obviously depending on the specific symmetry. Accordingly, the $^{1,3}\Sigma_u^+$, $^{1,3}\Pi_g$, $^{1,3}\Delta_u$, and $^5\Phi_g$ states correlate with the $^4\Sigma_g^+$, $^2\Pi_u$, $^2\Delta_g$, and $^4\Phi_u$ states of $N=3$ sized complexes, with the energy ordering differing by less of 0.01 cm^{-1} to those obtained for the source $N=3$ states. All these $N=4$ states have very similar one- and two-particle density distributions, as can be inferred from the practically identical distributions of the source states. As compared to the angular pair density distributions for $N=3$, we can observe that a similar weighted peak to the one located at $\gamma_{12}=180^\circ$ is formed and that the shoulder at $\gamma_{12}=70^\circ$ is suppressed. These distributions suggest that T-shaped are the most stable structures with either two ^3He atoms at the two ends of the molecule with another two ^3He atoms at opposite ends on the ring encircling the dopant or four ^3He atoms on the ring plane. The different distributions associated to the $^5\Delta_u$ state can be understood by taking into account that the source state (the $^4\Delta_g$ state) also has a different distribution (it involves He–He bending excitation modes). We have also found that the wave-function structures of the $\kappa=+1$ $^3\Delta_g$, $^{3,1}\Pi_u$ and $^3\Phi_u$ states are very similar to those attained by their $\kappa=-1$ counterparts but with the $1\sigma_u$ orbital replaced by the $2\sigma_g$ one. As a result, they display quite similar distributions and the energy difference (0.04 cm^{-1}) is the same as the difference between the $1\sigma_u$ and $2\sigma_g$ orbitals.

Owing to the additional mixing existing between the original $1\sigma_g$ and $2\sigma_g$ orbitals (see Fig. 3), the $^3\Sigma_g^-$ and $^1\Delta_g$ states become more stabilized than their ungerade parity counterparts, with the energy difference ($\sim 0.1\text{ cm}^{-1}$) being more than twice the difference between the $1\sigma_u$ and $2\sigma_g$ orbitals.

It is worth noticing that the nature of the solvent states can also be distinguished by the $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$ averages listed in Table II. Thus, the expectation values $\langle \mathbf{L}_x^2 + \mathbf{L}_y^2 \rangle$ associated to states posing density at the Cl_2 ends are about three or two units higher, depending on the mixing between the $1\sigma_g$ and $2\sigma_g$ orbitals. In contrast to the model T-shaped case, the quasilinear scaling of the $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$ averages as a function of N break down for $N=4$. But in any case, ground-state energies change continuously regardless the form for the He– Cl_2 potential as in Ref. 17. This raises the question of the existence of shell-closure effects (i.e., enhanced stabilities at completion of the annular ring subshell). In view of our results, it is not possible to answer this question in general terms. In this way, the mixing between a ringlike and the $2\sigma_g$ orbital for the ground-state seems to point out a smooth transition when filling the second subshell for $N=4$. However, many solvent

low-lying ring-stacker-like states are formed from the “sudden” filling of either a $2\sigma_g$ or a $1\sigma_u$ orbital with one ^3He atom. Overall, the high degeneration degree attained by ringlike states and the manifold of ring-stacker-like states for $N=4$, indicates that this cluster size is special among those considered in this work. We should also consider that the nonadiabatic couplings induced by the molecular rotation between these nearly degenerate states could indeed enhance the stabilization of the ground-state as compared to other N -sized clusters. Alternatively, the stabilization of additional quantum excitations at $N=4$, that obviously affects the equilibrium cluster population, could be interpreted as a sign of “magicity” in line with the combined experimental/theoretical study by Brühl *et al.*³⁹ (i.e., giving rise to a maxima in the ratio between the partition functions for $N=3$ and 4). Therefore, it cannot be ruled out that $N=4$ is a “magic number” from the results shown here. Further calculations for $N\geq 5$, including nonadiabatic couplings, would be clarifying if this is indeed the case.

V. VIB-ROTATIONAL DOPANT RAMAN SPECTRA USING A T-SHAPED MODEL AND *AB INITIO* HE-DOPANT POTENTIALS

In Figs. 7(a) and 7(b), the more intense Q branches for $N=1$ and 3 are displayed whereas a plot of R and S branches for $N=2$ and 3 is shown in Fig. 7(c). These figures display continuum profiles of the intensity of the scattered photon in terms of the energy loss between the incident and the exiting photons, $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{fi}$, measured with respect to the forbidden transition of the bare dopant $(J, v) = (0, 1) \leftarrow (0, 0)$, 554.37 cm^{-1} . The main lines contributing to the different profiles are specified as $T(J, S)$ where $T=Q, R, S, \dots$ denote the transition, $J=J_i$, and S already defines the corresponding values of Λ and $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$ involved in Eq. (4). By comparing the spectra for $N=1$ and $N=3$, we can appreciate that apart from a blueshift of 0.012 cm^{-1} for the cluster containing three fermions, the profile displayed in Fig. 7 is more congested as there are several contributing lines coming from nearly degenerated spin multiplets, giving rise to peaks of comparable intensity. As a result, the apparent half-width for $N=3$ is more than double than that for the triatomic. As mentioned in the previous section, the lowest-energy spin multiplets define an overall rotation around the Z axis with an energy difference with respect to the ground state, posing a Λ value equal to zero for all the cases, roughly given by $(B_{\text{eff}}\Lambda^2)/N$. Therefore, the increased congestion of the spectrum is easily understood. Some of these states (i.e., the $^3\Pi$ state for $N=2$ or the $^5\Delta_g$ state for $N=4$) are obviously forbidden by symmetry in doped ^4He clusters. Figure 7(c) depicts the S region of $N=2$ and 3. Two main S branches, $S(J_i=0, S=0, 1)$ and $S(J_i=1, S=0)$, do appear for $N=2$ whereas the intensity of the R branches is negligible. In contrast, for $N=3$, in addition to a larger number of S branches, there are comparable R branches coming from its fermionic nature (i.e., the total spin is always a half-integer). For $N=4$, the top panel of Fig. 8 displays the Q main branch. In this particular case, we have added the spin projection, Σ , as a subscript to characterize the states responsible for the main lines. The Q main branch for $N=4$ is shifted by about 0.015 cm^{-1} with respect to N

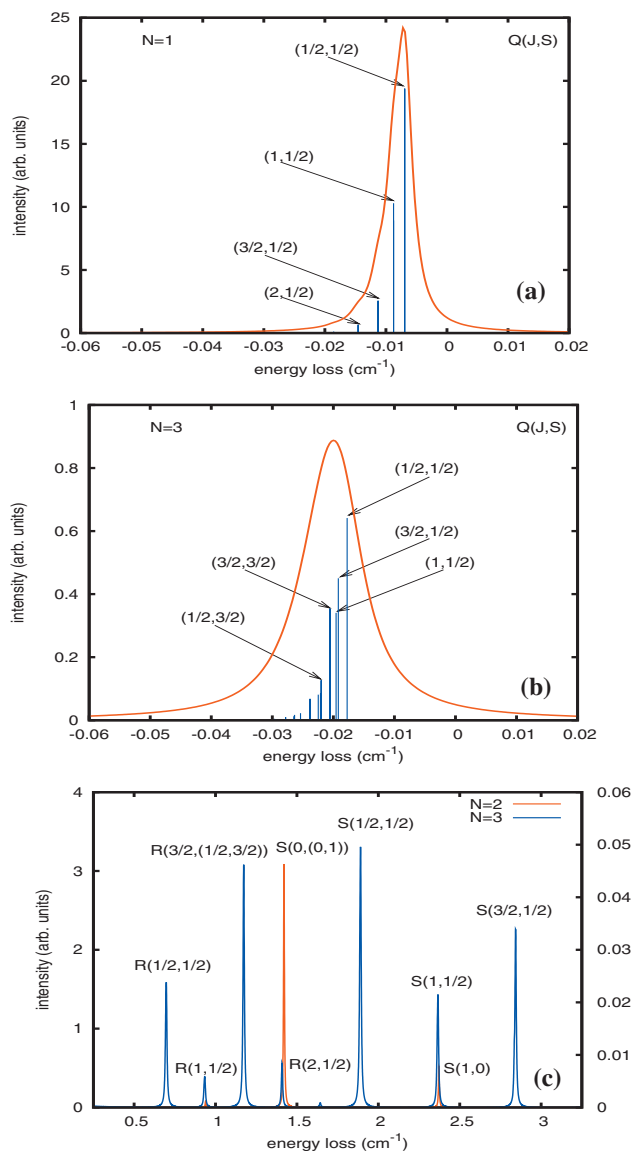
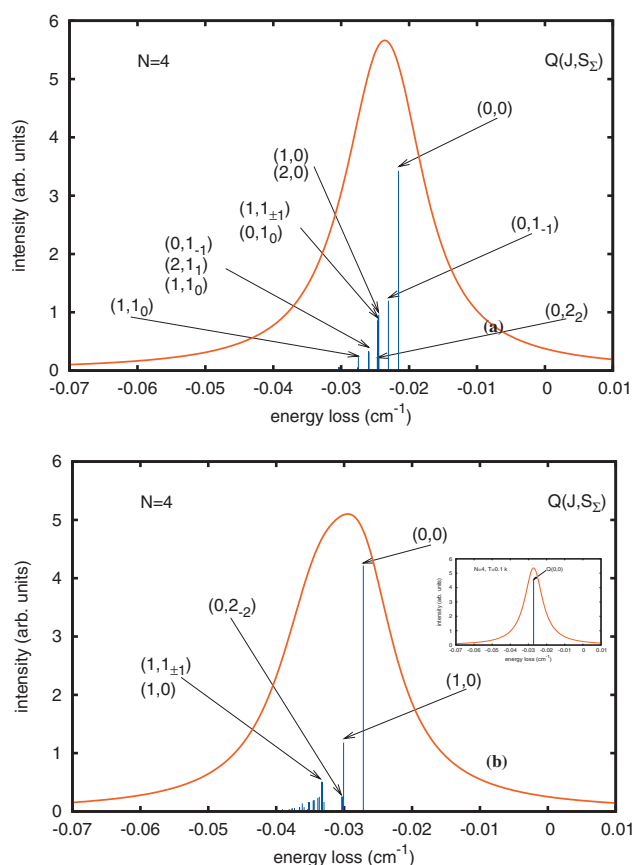


FIG. 7. Raman simulation spectra in the region of the Q, R, and S branches for $\text{Cl}_2(X)$ doped helium clusters ($T=0.5$ K) using a semiempirical model PES. (a) Q branch for $N=1$. (b) Q branch for $N=3$. (c) Main R and S branches for $N=2$ (left y axis) and $N=3$ (right y axis).

$=1$, its apparent half-width being three times larger. It is worth mentioning that both the blueshift and the half-width for $N=4$ doubles the values attained for $N=2$. Interestingly, although the most intense line is associated to the lowest singlet state [i.e., the one with $(J, S_\Sigma)=(0, 0)$], the lines coming from the first excited triplet state (the $^3\Pi_u$ state) contribute most to the total intensity of the spectrum profile. This is due to the fact that the $^3\Pi$ state is very close in energy to the ground state, being also a twofold degenerated state with a $\langle L^2 \rangle$ value close to the one of the ground state. As in the case of the lowest-energy spin states, this $^3\Pi$ state also resembles an overall rotation around the Z axis with an excitation energy approximately given by $(B_{\text{eff}}\Lambda^2)/4$.

We have also simulated the rovibrational Raman spectrum by using the *ab initio* PES to describe the He-molecule interaction. The spectra for $N=1-3$ are rather similar to those obtained by using a semiempirical PES and are there-



from states with $\Omega=1$, in such a way that the $^3\Sigma_g^-$ state is responsible for more than 90% of the intensity. Apart from the selection rules for a specific branch, favoring particular spin and spatial-symmetry states, we should also consider that although a solvent state is more stable if its rotational $\langle L^2 \rangle$ contribution is also higher, the total Boltzmann weight can also be lower and thus the intensity of the spectral line. Regardless the used He-dopant PES, the lower the temperature the more decongested the spectrum in such a way that we found that the only line with significant intensity in the Q branch comes from the $^1\Sigma_g^+$ state at temperatures at low as $T=0.1$ K, as clearly apparent in the inset of Fig. 8.

VI. CONCLUDING REMARKS

Our previous study of $(^3\text{He})_N\text{-Cl}_2(B)$ clusters has been extended in this paper by means of an enhanced version of the FCI-NO approach,²⁰ considering the dopant species in the ground state and both semiempirical T-shaped and *ab initio* He-dopant potentials, as well as simulating the Raman dopant spectrum. Provided that the semiempirical T-shaped PES is used, having a single minimum, the results are very similar to those obtained for $\text{Cl}_2(B)$ (Ref. 20) and $\text{Br}_2(X)$.²² As in Ref. 22, this is attributed to the very similar anisotropy of the used He-dopant T-shaped potential functions, with the actual strengths of the associated He-dopant interaction on the global minimum playing a minor role. As in previous cases, the favored clustering of ^3He around the host molecule is such that the He-dopant potential interaction is maximized and also takes advantage of the very weak He-He attractive interaction (as found in Ref. 40). In this way, the global He-He interaction per pair is negative and scales linearly with N , with the ^3He atoms tending to form pairs around the broad ring encircling the dopant. The excitation spectrum low edge is mainly determined by the independent-particle $N=1$ Hamiltonian, fermionic statistics, and a highly repulsive on-site interaction that prevents the double occupation of orbital sites, while they tend toward a single occupation as the cluster grows in size. The rovibrational Raman simulation of the dopant indicates, in agreement with previous studies,¹⁶ that the congestion of the spectrum for fermionic clusters comes from the quasidegeneration of different spin multiplets, with the lowest-energy one always corresponding to $\Lambda=0$ whereas higher energy states with $\Lambda>0$ involves global rotations around the molecular axis with an excitation energy of about $(B_{\text{eff}}\Lambda^2)/N$. These quantized rotational excitations do not distort the ringlike structures of the clusters, so that the one- and two-particle distributions attained by the lowest-energy spin multiplets are very similar. Summarizing, the increasingly more congested spectrum in small doped ^3He clusters with a highly anisotropic T-shaped He-dopant PES, as the equatorial ring subshell is filling, is attributed to the decreased frequency for the global rotation motion around the molecular axis. As regards to ^4He clusters, it is demonstrated that some of these states are missing due to the symmetry condition for the wave function.

When the *ab initio* PES is used, the equatorial ring around the Cl_2 axis is formed from $N=1$ up to 3. For $N=4$ however, the ground-state He density is already significant at

the two ends of Cl_2 , with the molecule becoming fully solvated. Nevertheless, solvent ringlike states get very close in energy. An analysis of the microscopic interactions governing the transition to the “full-coated” regime for the ground-state reveals that, departing from the classical picture of a more repulsive He-He interaction as the ring gets more crowded, the increased kinetic energy for the lowest ringlike state at $N=4$ is not counterbalanced by its higher He-dopant and short-range He-He attraction, causing the flowing of He atoms off the T-shaped well. On the other hand, there are many low-lying (ring-stacker-like) states posing distributions which peaked on both T-shaped and linear configurations as a result of the very weak coupling between ^3He atoms located in the two L-wells and their small exchange contribution with ^3He atoms located on the annular ring. As a consequence of the quasidegeneration between the ensemble of ring-stacker-like and ringlike states, the congestion of the Raman spectrum for $N=4$ is even more pronounced than in the T-shaped PES case. Whatever the used He-dopant PES be, a decongested spectrum is recovered when the temperature is lowered at a value (0.1 K) that is still higher than the transition temperature to superfluidity of liquid ^3He . Further spectroscopic probes of the dopant at different temperatures, including $\mathbf{L}_-\cdot\mathbf{S}_++\mathbf{L}_+\cdot\mathbf{S}_-$ and Coriolis couplings between the low-lying solvent states,⁴¹ could provide a rigorous test of the possible onset of microscopic superfluidity in small ^3He clusters and its interplay with the appearance of He density at the ends of the host molecule and the decoupling of the He total angular momentum from the molecular rotation, as shown in the case of small ^4He clusters in experimental³ and path integral Monte Carlo simulations.⁴⁻⁶ Work in this direction is currently in progress.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been mainly supported by the CSIC-CM Spanish Grant No. CCG08-CSIC/ESP-3680. The financial support from the CICYT and MICINN-CSIC Grant Nos. FIS2007-62006 and 2007501004 is also acknowledged. The Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA), the IFF Computer Center (CTI, CSIC), and the Centro de Supercomputación y Visualización de Madrid (Ref. AB01101001) are acknowledged for allocation of computer time. We would like to thank M. I. Hernández and A. Hernando for very useful discussions.

¹J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).

²S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).

³L. A. Surin, A. V. Potapov, B. S. Dumes, S. Schlemmer, Y. Xu, P. L. Raston, and W. Jäger, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 233401 (2008).

⁴S. Moroni, A. Sarsa, S. Fantoni, K. E. Schmidt, and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 143401 (2003).

⁵F. Paesani, Y. Kwon, and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 153401 (2005).

⁶Y. Xu, N. Blinov, W. Jäger, and P. N. Roy, *J. Chem. Phys.* **124**, 081101 (2006).

⁷F. Paesani, A. Viel, F. A. Gianturco, and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 073401 (2003).

⁸S. Moroni, N. Blinov, and P. N. Roy, *J. Chem. Phys.* **121**, 3577 (2004).

⁹H. Li, N. Blinov, P.-N. Roy, and R. J. LeRoy, *J. Chem. Phys.* **130**, 144305 (2009).

¹⁰P. Jungwirth and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **115**, 10214 (2001).

- ¹¹M. P. de Lara-Castells, R. Prosmiti, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2902 (2007).
- ¹²O. Roncero, R. Pérez de Tudela, M. P. de Lara-Castells, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2756 (2007).
- ¹³O. Roncero, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, T. Stoecklin, A. Voronin, and J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.* **128**, 164313 (2008).
- ¹⁴A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **125**, 014313 (2006).
- ¹⁵W. G. Wang, T. Carrington Jr., and A. R. W. McKellar, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13331 (2009).
- ¹⁶D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 053401 (2004).
- ¹⁷M. P. de Lara-Castells, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. A* **71**, 033203 (2005).
- ¹⁸M. Barranco, R. Guardiola, S. Hernández, R. Mayol, J. Navarro, and M. Pi, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 1 (2006).
- ¹⁹M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **125**, 221101 (2006).
- ²⁰M. P. de Lara-Castells, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **131**, 194101 (2009).
- ²¹M. P. de Lara-Castells, A. O. Mitrushchenkov, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *Few-Body Syst.* **45**, 233 (2009).
- ²²M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, "Microscopic description of small doped ^3He clusters through the full-configuration-interaction nuclear orbital approach: The $(^3\text{He})_N\text{-Br}_2(X)$ case revisited," *Int. J. Quantum Chem.* (in press).
- ²³S. S. Huang, C. R. Bieler, K. C. Janda, F.-M. Tao, W. Klemperer, P. Casavecchia, G. G. Volpi, and N. Halberstadt, *J. Chem. Phys.* **102**, 8846 (1995).
- ²⁴W. D. Sands, C. R. Bieler, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **95**, 729 (1991).
- ²⁵Z. Bačić, M. Kennedy-Mandziuk, J. X. Moskowicz, and K. E. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **97**, 6472 (1992).
- ²⁶M. A. McMahon and K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **103**, 2561 (1995).
- ²⁷P. Villarreal, O. Roncero, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **101**, 2217 (1994).
- ²⁸M. I. Hernández, N. Halberstadt, W. D. Sands, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **113**, 7252 (2000).
- ²⁹T. Takayanagi, M. Shiga, and T. Taketsugu, *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 197 (2005).
- ³⁰A. García-Vela, *J. Chem. Phys.* **122**, 014312 (2004).
- ³¹K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- ³²V. Aquilanti, D. Cappelletti, V. Lorent, E. Luzzatti, and F. Pirani, *J. Phys. Chem.* **97**, 2063 (1993).
- ³³L. Beneventi, P. Casavecchia, G. G. Volpi, C. R. Bieler, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **98**, 178 (1993).
- ³⁴S. M. Cybulski and J. S. Holt, *J. Chem. Phys.* **110**, 7745 (1999).
- ³⁵J. C. Wheatley, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 415 (1975).
- ³⁶G. Maroulis, *Mol. Phys.* **77**, 1085 (1992).
- ³⁷P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **125**, 184313 (2006).
- ³⁸J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 238 (1963).
- ³⁹R. Brühl, R. Guardiola, A. Kalinin, O. Kornilov, J. Navarro, T. Savas, and J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185301 (2004).
- ⁴⁰P. Barletta, A. Fabrocini, A. Kievsky, J. Navarro, and A. Polls, *Phys. Rev. A* **68**, 053205 (2003).
- ⁴¹M. P. de Lara-Castells, A. Mitrushchenkov, P. Palmieri, F. L. Quéré, C. Leonard, and P. Rosmus, *Mol. Phys.* **98**, 1713 (2000).

Unravelling Coriolis temperature-dependent effects on doped helium clusters: Vib-rotational Raman spectra of $(^3,^4\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$

Néstor F. Aguirre^a, Pablo Villarreal^a, Gerardo Delgado-Barrio^a, Alexander O. Mitrushchenkov^b, María Pilar de Lara-Castells^{*,a}

^a*Instituto de Física Fundamental, CSIC, Serrano 123 28006 Madrid, Spain*

^b*Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France*

Abstract

Coriolis effects, induced by the molecular rotation, on doped helium clusters are unravelled by calculating the vib-rotational Raman spectra of $(^3,^4\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$ clusters as a function of the temperature. Quantum Chemistry-like calculations using the Full-Configuration-Interaction Nuclear-Orbital approach reveal the key role of spin-dependent couplings in fermionic clusters at very low temperatures (0.07 K) for the first time, signaling the effective decoupling of the spin angular momentum from the molecular rotation. On the other hand, the spectra of bosonic (spinless) $(^4\text{He})_4\text{-Cl}_2$ clusters are almost unperturbed by Coriolis couplings at the considered temperature range (1 – 0.37 K).

Key words: Doped ^4He clusters, Doped ^3He clusters, Vib-rotational Raman spectroscopy, Full-Configuration-Interaction Nuclear-Orbital approach, Coriolis effects, spin-rotation couplings, helium decoupling

1. Introduction

It is well-known that helium droplets can provide an ideal cryogenic host system for high-resolution spectroscopy of embedded molecules [1, 2], extracting information of quantum solvent properties such as ^4He (^3He) superfluid (normal fluid) effects manifested in free-rotor-like (hindered-rotor-like) molecular spectra [3]. Further spectroscopic probes of molecules in small doped ^4He clusters provided insights into the number of ^4He atoms which are necessary for the decoupling of the helium density from the molecular rotation [4, 5, 6, 7, 8], interpreting it as a signal of microscopic superfluidity [5], and finding evidences with just six ^4He atoms [7]. As compared with ^4He , spectroscopic probes of molecular impurities in ^3He are rather sparse, mostly because of the associated

*Corresponding author: Pilar.deLara.Castells@csic.es

technical difficulties [1]. Up to our knowledge, the experimental measurements have been carried out in doped ^3He droplets (see, *e.g.*, [9]). Since ^4He atoms are composite spinless bosons while ^3He atoms are fermionic particles with a nuclear spin equals to $1/2$, one key question concerns the influence of the spin and the antisymmetry of the fermionic wave-function in the coupling of helium with the molecular rotation in small doped ^3He clusters, and in the spectra of the dopant molecule.

Quantum-Chemistry(QC)-like Nuclear-Orbital approaches, firstly proposed by Jungwirth and Krylov [10], map the problem of describing doped ^3He clusters onto an electronic structure-like problem by considering the helium atoms as “pseudo-electrons” and the dopant molecule as a structured pseudo-nucleus, and replacing Coulomb interactions by He-He and He-dopant pair potentials. Hence, the symmetry (bosonic or fermionic) effects can be included [11] on an equal footing and the spectra of the host molecule can be also calculated [12], thus complementing Diffusion Monte Carlo approaches [13, 14]. Moreover, the coupling of the helium angular momenta with the rotational motion can be taken into account by including the Coriolis non-adiabatic terms that mix the ground- and the excited quantum helium states, as in electronic structure problems [15]. As a benchmark QC-like treatment, the Full-Configuration-Interaction Nuclear-Orbital (FCI-NO) implementation was developed and applied to study ground- and excited-state properties of doped clusters containing ^4He [11] and ^3He atoms [11, 16, 17, 18, 19, 20]. In contrast with earlier implementations using the multi-orbital Hartree [21] and Hartree-Fock [12] approximations, the hard-core He-He repulsion at short distances is not truncated, thereby accounting for important short-range strong correlation effects. Here, we apply this FCI-NO implementation to $(^3,^4\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$ clusters with the main objective of elucidating how Coriolis effects are reflected in the vib-rotational Raman spectra.

2. Outline of the method and computational details

We use the Full-Configuration-Interaction Nuclear-Orbital (FCI-NO) treatment and Fock space notation to label uniquely the configuration state function (CSF) of N bosonic/spinless ^4He atoms (fermionic/half-integer spin ^3He atoms), $|L\rangle = |n_1 n_2 \cdots n_M\rangle$, with M as the number of (spin-)orbitals and n_i as the occupation number of the i th (spin-)orbital, with $n_i \leq N$ for ^4He ($n_i = 1$ or 0 for ^3He). The Hamiltonian of the pair-interacting helium system confined by the helium-dopant potential v_{ext} is defined as,

$$\hat{H} = \sum_{ij} h_{ij} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j$$

where h_{ij} and V_{ijkl} are the 1- and 2-particle integrals. Considering the molecular dopant being fixed and using satellite coordinates \mathbf{R}_i to define the position of the i -th helium atom with respect to the dopant mass center, the one-particle

operator $\hat{h}(\mathbf{R})$ reads

$$\hat{h}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} + v_{ext}(R, \theta) \quad (1)$$

with μ and \mathbf{l} being the helium-dopant reduced mass and the orbital angular momentum associated to \mathbf{R} , respectively (θ is the angle between the dopant axis and \mathbf{R}). The two-particle operator is the pair-wise interaction potential between the helium atoms. The analytical potential derived by Aziz and Slaman [22] was employed to account for the He-He interaction. One- and two-particle matrix elements are evaluated using the one-particle basis set built as a product of spherical harmonics $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ and numerical radial functions $F_n(R)$ (see, *e.g.*, [11] and [18] for details). The results presented here are obtained by setting $l_{\max}=m_{\max}=9$ (8) and $n=4$ for ^4He (^3He), with up to 170 million of CFSs and 400 one-particle basis functions. Such large basis sets were necessary to describe the strong He-He correlation at short distances. The helium quantum states (~ 40) were labeled following the conventional notation of electronic states for diatomic molecules, $n^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{(\pm)}$, with Λ and S being, respectively, the projection of the total He orbital angular momenta $\mathbf{L}=\sum_N \mathbf{l}_k$ on the molecular axis, and the spin angular momentum quantum number. The analytic form of the $v_{ext}(R, \theta)$ potential energy surface (PES) was built from the CCSD(T) results reported in [23], with the Cl-Cl internuclear distance r fixed to its equilibrium value. This PES shows quasi-degenerate minima at collinear and T-shaped He-dopant configurations (see Figure 1).

The vib-rotational Raman spectra were calculated by considering only the vibrational excitation $v = 1 \leftarrow 0$ of the diatomic, and following the approach introduced in [12] and applied to $^3\text{He}_N\text{-Cl}_2$ in [20]. As in [20], the r -dependence of the FCI-NO energies was neglected. The weak energy r -dependence and the narrowness of the relevant r range justify this approximation. The rotational motion of Cl_2 was treated within a linear rigid-rotor approximation so that the effective cluster Hamiltonian is, $\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H} + B_v \mathbf{j}^2$, with \mathbf{j} and B_v being the diatomic rotational angular momentum and the rotational constant in the vibrational level $|v\rangle$, respectively. For a total angular momentum $\mathbf{J}=\mathbf{j}+\mathbf{L}+\mathbf{S}$ with a projection onto the body-fixed (BF) Z -axis $\Omega = \Lambda + \Sigma$ (Σ being the projection of the spin angular momentum \mathbf{S} on Z), the vib-rotational Hund's case (a) basis functions can be written as,

$$|I\rangle \equiv |J M; n^{2S+1}\Lambda_{(g/u)(\Omega)}^{(\pm)}\rangle_v = |v\rangle |n^{2S+1}\Lambda_{(g,u)}^{(\pm)}; \Lambda, \Sigma\rangle |J, \Omega, M\rangle \quad (2)$$

where $|J, \Omega, M\rangle$ are Wigner rotation matrices depending on the \mathbf{r} polar components in the space-fixed (SF) frame. The diagonal matrix elements of the cluster Hamiltonian read,

$$\begin{aligned} \langle I | \hat{H}_{\text{eff}} | I \rangle &= \epsilon_v + \mathcal{E}^{\text{FCI-NO}}(n^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{(\pm)}) \\ &+ B_v \left[\langle n^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{(\pm)} | L_x^2 + L_y^2 | n^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{(\pm)} \rangle - \Omega^2 - \Sigma^2 + S(S+1) \right], \end{aligned} \quad (3)$$

where ϵ_v is the energy of the diatomic in the vibrational level $|v\rangle$. After including the Coriolis couplings, the diatomic rotational term, $B_v \mathbf{j}^2 \equiv B_v [(\mathbf{J} - \mathbf{S}) - \mathbf{L}]^2$, is no longer diagonal in the Hund's case (a) basis. Explicitly, the two Coriolis terms $L^+ S^- + L^- S^+$ and $J^+ L^- + J^- L^+$ of \mathbf{j}^2 result in a mixing between Λ and $\Lambda \pm 1$ FCI-NO states while the term $J^+ S^- + J^- S^+$ causes spin-rotation splittings of fermionic FCI-NO states with $S \neq 0$. Further symmetry considerations allow to define parity-adapted basis functions.

The incident light was assumed to be linearly polarized and propagating along the SF y' axis, with the scattered light detected along the SF x' axis. A Boltzmann distribution of the ground and the excited states at a given temperature was assumed, averaging over the initial rotational states. The calculation of intensities was done as described in [12], using accurate $\text{Cl}_2(X)$ polarizabilities from [24] that were assumed to be unchanged by complexation with helium. A vibrational pre-dissociation (VP) process was assumed to be responsible of spectral line broadening. First, angular dependent VP rates for the He-molecule triatomic were obtained as described in [25], by using the three-dimensional *ab initio* He-dopant potential from [26]. The angular helium densities of the different FCI-NO states were used to average the angular dependent VP rates, and to obtain the Lorentzian linewidths.

3. Results and discussion

3.1. Energies and helium wave-functions

A summary of our results is presented in Table I, which lists the energies and the average values $\langle L_{\perp}^2 \rangle \equiv \langle L_x^2 + L_y^2 \rangle$ of the ground and excited FCI-NO states. The upper panels of Figure 1 display angular one-particle helium density distributions while equiprobability density surfaces are shown at the bottom panels. An index N_r was added to the state (i.e., $n_{N_r}^{2S+1} \Lambda_{(g/u)}^{(\pm)}$) to indicate the approximate number of helium atoms on the equatorial belt around the dopant.

Ground-state densities for both isotopes (highlighted in green, see Figure 1) essentially correspond to three helium atoms on a broad belt around the diatomic and one helium atom at its ends in cap-like arrangements, reflected as density peaks located at the minima of the PES (i.e., $\theta=90^\circ$, 0° , and 180°). Close-lying states with either four (highlighted in red, see Figure 1) or only two helium atoms on the belt (highlighted in blue, see Figure 1) also appear. The states with nearly identical one-particle densities (i.e., the same N_r index) also attain very similar $\langle L_{\perp}^2 \rangle$ values (see Table I), which are naturally larger for states posing helium density along the molecular axis. Pair density distributions depending on the half difference between the azimuthal angles of two helium atoms, $\phi_{12} = (\phi_1 - \phi_2)/2$, further determine the characteristics of states with the same N_r index.

Starting with the ^4He isotope (see Table 1), the $2\frac{1}{4}\Sigma_g^+$ state is the lowest ring-like state and the pair density distribution indicates a cyclic arrangement of the four ^4He atoms around the molecular axis. As discussed in [18] for the ^3He isotope, the most probable structure departs from the classical one

of equidistant helium atoms on the belt plane, which would produce equally weighted peaks at each 45° . This is also reflected on average He-He potential energy values which are negative, scaling almost proportionally to the number of helium pairs [18]. The fermionic $2\frac{5}{4}\Lambda_g$ state is also ring-like and share a very similar pair density with the bosonic $2\frac{1}{4}\Sigma_g^+$ state. Bosonic and fermionic states with $\Lambda \neq 0$ involve the activation of the axial rotation around the Cl_2 axis with an activation energy approximately given by $B_{\text{eff}}^{\parallel}/N_r \times \Lambda^2$, where $B_{\text{eff}}^{\parallel}$ is an effective rotational constant. It is equal to the average $\langle \frac{1}{2\mu R^2} \rangle$ over the lowest-energy ring-like orbital [11]. For ^4He , excited ring-like states with $\Lambda = N_r$ (e.g., the $1\frac{1}{4}\Gamma_g$ state) are collective rotational states [11] and, accordingly, their pair densities are almost identical to those obtained for the lowest $\Lambda = 0$ state at each $\Lambda = N_r$ value.

By comparing the pair densities for ^3He and ^4He at the bottom panels of Figure 1, we note that the ground-state $D(\phi_{12})$ profiles are rather similar. They essentially correspond to the lowest particle-in-a-box-like state associated to three-membered rings around the dopant [27], but shifted upwards by an almost constant value arising from weakly interacting helium atoms located at the two Cl_2 ends. This weak interaction also explains why *gerade* and *ungerade* states (e.g., the $X\frac{1}{3}\Sigma_g^+$ and $1\frac{1}{3}\Sigma_u^+$ states) are so close in energy [20]. For the same reason, fermionic states differing only in the spin of the helium atoms along the molecular axis are quasi-degenerate (e.g., the $1\frac{1}{3}\Pi_g$, $1\frac{3}{3}\Pi_g$, and $1\frac{5}{3}\Pi_g$ states).

Further insights are extracted from the comparison of the lowest-energy excited states with $\Lambda \neq N_r$ and $N_r = 3$ of the ^3He isotope with the ^4He counterparts. Thus, the lowest-energy (symmetry allowed) Π and Δ states for ^3He involve only axial rotations around the dopant axis. In contrast, the first bosonic symmetry allowed Π and Δ states imply, in addition to axial rotations, ^4He - ^4He bending excitations within the equatorial plane, which are evident from the pair densities shown at the left bottom panel of Figure 1. This key difference was highlighted in [11] by showing the lowest energy values as a function of Λ (the so-called *grast* line). While for ^4He it oscillates with a period of N in N -membered rings, the ^3He counterpart shows a quasi-quadratic dependence on Λ . One helium atom at the dopant poles perturbs very little the central three-membered ring, and thus the *grast* line. The same holds true for two-membered rings with two helium atoms at the two Cl_2 ends, with pair densities resembling those of (isolated) two-membered rings [28, 29], but shifted upwards.

Table II lists the $\langle \Lambda \pm 1 | L^\pm | \Lambda \rangle$ terms which are necessary to calculate the Coriolis couplings. No significant differences are found between the values obtained for the ^4He and ^3He isotopes. With only one exception, the largest values ($\langle L^\pm \rangle \geq 0.05$ a.u.) involve the exchange of one particle between the central ring and the diatomic poles (i.e., particle-hole pair excitations).

3.2. Vib-rotational Raman spectra

The spectra simulations were performed at temperatures of 1.0 and 0.37 K (1.0, 0.37 and 0.07 K) for the ^4He (^3He) isotopes, according to those measured in doped ^4He (^3He) droplets (0.37 (0.07) K from [9]), and in small doped helium

clusters (0.2 – 0.80 K from [30]). The spectra along with an enlarged view of the main Q branch region ($\Delta J = 0$) are shown in Figures 2 and 3, which display continuum profiles of the scattered photon intensity as a function of the energy loss between the incident and the exiting photons, $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{fi}$. These energies are given relative to the bare dopant transition $(J,v)=(0,1) \leftarrow (0,0)$, 554.37 cm⁻¹. The FCI-NO states responsible for the most intense lines are also specified in Figures 2 and 3. Dotted lines in Figure 2 (right-side panels in Figure 3) show the spectra calculated after including Coriolis couplings for ⁴He (³He).

For ⁴He, the mixing percentage between FCI-NO states induced by Coriolis couplings is smaller than 7% with $J \leq 10$ so that the spectra are almost unperturbed. The only distinguishable difference is a more intense line located in the Q branch region at $T = 1$ K. As clearly apparent in Figure 2, the $2\frac{1}{4}\Sigma_g^+$ excited-state contributes the most to the intense lines instead of the ground-state (i.e., the $X\frac{1}{3}\Sigma_g^+$ state). This is so because the rotational $\langle L_\perp^2 \rangle$ contribution of the $X\frac{1}{3}\Sigma_g^+$ state is higher (see Eq. 3), making the Boltzmann weight lower and thus the spectral line intensity. As clearly apparent in Figure 2, the spectral features arising from the $X\frac{1}{3}\Sigma_g^+$ ground-state are broader owing to a much faster VP process for helium atoms at collinear He-dopant configurations [31].

On the overall, the spectra in ⁴He is dominated by Σ -state contributions. Collective rotational states with $\Lambda = N_r$ (e.g., the $1\frac{1}{3}\Phi_g$ state) do not contribute to the spectral weights because levels with $J = \Lambda = N_r$ are unpopulated at the low temperatures of our simulations ($T \leq 1$ K). Moreover, as was found in [12] when $\Omega = 0$, branches with $\Delta J = \pm 1$ (P and R branches) become forbidden and diatomic-like selection rules, $\Delta J = 0, \pm 2$, effectively hold. These results are consistent with the rigid “donut model” introduced by Toennies and collaborators [32]. Actually, states with $\Lambda = 1$ are symmetry allowed but damped down due to the high-energy of the implied stretching He-He modes.

Moving to the ³He isotope without the inclusion of Coriolis effects (two bottom left-side panels of Figure 3), we note that the most intense peaks arise from FCI-NO states with $\Lambda = 1$, in contrast with the spectra in ⁴He. Once again, the promotion to Π states in ³He only imply the activation of the low-energy axial rotational mode, the excitation energy being 0.12 cm⁻¹ at the most. The induced dipole moment matrix element is larger for the twofold degenerate spin-rotational level $|0; 1\frac{3}{2}\Pi_{g(0)}\rangle$, making it responsible for the most intense lines, followed by contributions of Π and Σ levels with $\Omega = \pm 1$. Sharper peaks arising from the longer-lived $1\frac{5}{4}\Delta_g$ state can be also distinguished. By comparing the Q region of the spectra in ⁴He and ³He at a fixed temperature of 0.37 K, two main differences are clear: (1) the broadening of the peaks by a factor of ~ 10 in ³He; and (2) the enrichment of the Q branch structure due to the contribution of energy levels with different Λ values in ³He.

The mixing percentage between FCI-NO states induced by L -dependent Coriolis terms is about an order of magnitude larger in ³He than in ⁴He, reaching a value of 29% with $J = 4$. Still, they have a weak influence on the spectra (see Figure 3). On the contrary, the J -dependent $J^+S^- + J^-S^+$ Coriolis term (referred to as the spin-rotation recoupling operator) plays a major role, produc-

ing two significant effects at $T = 1$ and 0.37 K: (1) the appearance of additional branches; (2) the apparent superposition of very weak branches with $\Delta J \neq 0$ to the main Q branches. On the other hand, the intensity and position of stick lines arising from FCI-NO states with $\Lambda = 1$ are almost unmodified.

When lowering the temperature to 0.07 K, the major role played by the spin-rotation recoupling is further clarified. Besides the decongestion and appearance of Lorentzian profiles at $T = 0.07$ K, the most intense peak becomes blue-shifted by more than 1.0 cm^{-1} from the main peak position at higher temperatures. This effect can be briefly explained by considering, for example, the $X \text{ } ^3\Sigma_g^-$ state. The $J^+S^- + J^-S^+$ operator couples the $|1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(\pm 1)\rangle$ and $|1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(0)\rangle$ spin-rotational levels. By diagonalizing the Hamiltonian matrix, the following two states are obtained,

$$\begin{aligned} |s\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(0)\rangle + |1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(+1)\rangle + |1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(-1)\rangle) \\ |a\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2|1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(0)\rangle - |1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(+1)\rangle - |1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(-1)\rangle) \end{aligned}$$

The “in-phase” linear combination (i.e., the $|s\rangle$ state) is stabilized by about 0.5 cm^{-1} relative to the uncoupled $|1; X \text{ } ^3\Sigma_g^-(\pm 1)\rangle$ energy levels while the energy of the “out-of-phase” combination (i.e., the $|a\rangle$ state) is 0.55 cm^{-1} higher¹. As a result, the $|s\rangle$ state becomes the lowest-energy level, even lower than the $|0; 1 \text{ } ^3\Pi_{g(0)}\rangle$ level, which is responsible for the most intense peaks at higher temperatures. When lowering the temperature to 0.07 K, only the $|s\rangle$ state, and the close energy $1 \text{ } ^3\Sigma_u^-$ counterparts, become effectively populated, with the $|s\rangle$ state contributing the most to the main branch intensity. To explain the reason for the central peak shift, one might also consider that the dipole moment matrix element is larger for $|s\rangle \rightarrow |a\rangle$ transitions.

Moving to the Hund’s base (b) basis¹, which is better adapted to $^3\Sigma^-$ states, the most intense peak corresponds to a S -type transition with $\Delta N = 2$, with the peak near to the origin assigned to a Q -type transition with $\Delta N = 0$. In fact, the vib-rotational Raman spectra results from transitions allowed by the selection rules which would be applied to the diatomic in a $^3\Sigma^-$ electronic state: $\Delta v = 1$, $\Delta N = 0, \pm 2$ and $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$.

4. Concluding Remarks

Ground- and excited-state helium wave-function calculations of $(^4,^3\text{He})_4\text{-Cl}_2$ confirm trends earlier found in doped ^4He [11] and ^3He [20] clusters: (1) the excitation energy as a function of the total angular momentum projection on the

¹The levels from the $X \text{ } ^3\Sigma_g^-$ state are well described by the Hund’s case (b) basis. The $|s\rangle$ corresponds to the first F_1 level ($N=0, J = N + S$) using Hund’s case (b) notation, with N as the quantum number associated to the total angular momentum excluding the spin. Similarly, the $|a\rangle$ state corresponds to the second F_3 level ($N=2, J = N - S$) in the Hund’s case (b) basis.

dopant axis, Λ , in N_r -membered ^4He rings displays minima at $\Lambda = 0, N_r, \dots$ and sudden increases at $\Lambda = 1, N_r \pm 1, \dots$ [11] while the ^3He counterpart retain a quasi-quadratic dependence on Λ ; and (2) ground- and excited-state properties of these N_r -membered rings are preserved upon addition of helium atoms at the two diatomic ends. Accordingly, only states with $\Lambda = 0$ contributes significantly to low-temperature spectra in ^4He , resulting in diatomic-like selection rules for the allowed transitions at $T = 0.37$ K. In contrast, high ^3He -angular momentum states are accessible at 0.37 K, producing richer spectral profiles with peaks that are a factor of 10 broader than in ^4He . These findings also reaffirm conclusions reached in earlier works [12, 20], they being consistent with those obtained in ^3He droplets [9]. However, new insights are revealed from the consideration of Coriolis effects. Owing to the small magnitude of L -dependent Coriolis terms, the spectra in ^4He are almost unperturbed (i.e., the ^4He rotation adiabatically follows the molecular rotation in $(^4\text{He})_4\text{-Cl}_2$ clusters). Although L -dependent Coriolis terms in ^3He are larger, their role in modifying low-temperature spectra is minor. When lowering the temperature, it is shown that the spectra is dominated by $^3\Sigma^-$ -state contributions in which the spin ^3He -angular momentum is weakly coupled to the molecular axis (Hund's case (b) coupling). The spin-rotation recoupling causes pronounced changes in the spectra as the appearance of additional peaks and the overlapping of weak $\Delta J \neq 0$ branches to the main $\Delta J = 0$ components. Furthermore, we obtain decongested spectra in ^3He at $T = 0.07$ K, in which Lorentzian profiles for the main peaks are clear and the allowed transitions are governed by diatomic-like selection rules for the total angular momentum excluding the spin of the ^3He atoms.

Summarizing, the spectra obtained for Cl_2 in ^4He clusters are consistent with those previously reported through either experimental measurements or theoretical simulations (for a recent review, see [1]), showing a decongested profile governed by dopant-like selection rules, and indicating the adiabatic following of the molecular rotation by spinless ^4He bosons (i.e., as expected for a heavy dopant). The combined effect of antisymmetry and spin for the fermionic ^3He wavefunction renders the temperature-dependent spectroscopy in doped ^3He clusters far more complex and richer, somehow reminiscent to the case of doped *para*- H_2 and *ortho*- H_2 clusters [33]. Thus, the contribution of non-zero ^3He -(spatial) angular-momentum states hinders the decoupling of the dopant motion, giving rise to a very congested spectra at temperatures for which ^4He droplets are superfluid (0.37 K). However, the most surprising result is obtained at even lower temperatures (*e.g.*, 0.07 K), disclosing a decongested spectrum in which only zero ^3He -(spatial) angular-momentum states contribute. In contrast with the case of doped ^4He clusters, the relevant states attain a nonzero ^3He -(spin) angular-momentum, which is effectively decoupled from the molecular rotation. Nontrivial consequences are the large blue-shift of the most intense peak and the appearance of selection rules regulated by the total spin state of the ^3He atoms. This result raises the fundamental question of what are the factors determining the total spin of the lowest-energy state. A simple hard-sphere-based model in which the ^3He atoms avoid each other by occupying different orbitals would lead to the maximum spin state (i.e., a quintet spin

state for four ^3He atoms). We have shown that these states contribute very little to the lowest temperature spectra, in contrast to the case of triplet spin states. This is indicating the major role played by the coupling between the ^3He spin and spatial degrees of freedom, the effective pairing interaction, and the strong correlation between ^3He atoms. It is worth mentioning that spin triplet pairing is responsible for superfluid phases in bulk liquid ^3He at milli-Kelvin temperatures. Although further theoretical and experimental work is necessary to understand better these strongly correlated fermionic systems, we hope that our results may provide some guidance on future studies of doped ^3He clusters.

Acknowledgments

We thank Salvador Montero for very useful discussions and suggestions, and Tetsuya Taketsugu for kindly providing the $\text{He-Cl}_2(X)$ potential energy surface. This work has been performed under Grants Nos. FIS2011-29596-C02-01 from DGI, Spain (FEDER) and CCG08-CSIC/ESP-3680 from CSIC-CM. The COST-CMTS Action CM1002 (CODECS) is also acknowledged. N. F. A. has been supported by a predoctoral JAE fellowship from the CSIC. The calculations were performed at the Cesga Super-Computer Center (Galicia) and the Computer Centers at the IFF (CSIC) and the Centro Técnico de Informática (CTI, CSIC).

References

- [1] C. Callegari and W. E. Ernst, in *Helium Droplets as Nanocryostats for Molecular Spectroscopy – from the Vacuum Ultraviolet to the MicroWave Regime*, edited by M. Quack and F. Merkt, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2011.
- [2] J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
- [3] S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).
- [4] A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **128**, 044308 (2008).
- [5] J. Tang, Y. Xu, A. R. W. McKellar, and W. Jäger, *Science* **297**, 2030 (2002).
- [6] J. Tang, A. R. W. McKellar, F. Mezzacapo, and S. Moroni, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145503 (2004).
- [7] L. A. Surin, A. V. Potapov, B. S. Dumesht, S. Schlemmer, Y. Xu, P. L. Raston, and W. Jäger, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 233401 (2008).
- [8] L. Wang, D. Xie, H. Guo, H. Li, R. J. Le Roy, and P. -N. Roy, *J. Mol. Spec.* **267**, 136 (2011).
- [9] B. G. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **136**, 134316 (2012).

- [10] P. Jungwirth and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **115**, 10214 (2001).
- [11] M. P. de Lara-Castells and A. O. Mitrushchenkov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2145 (2011).
- [12] D. López-Durán, M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 053401 (2004).
- [13] J. Navarro, D. Mateo, M. Barranco, and A. Sarsa, *J. Chem. Phys.* **136**, 054301 (2012).
- [14] M. Mella, *J. Chem. Phys.* **135**, 114504 (2011).
- [15] M. P. de Lara-Castells, A. Mitrushchenkov, P. Palmieri, F. L. Quéré, C. Leonard, and P. Rosmus, *Mol. Phys.* **98**, 1713 (2000).
- [16] M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **125**, 221101 (2006).
- [17] M. P. de Lara-Castells, A. O. Mitrushchenkov, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *Few-Body Syst.* **45**, 233 (2009).
- [18] M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **131**, 194101 (2009).
- [19] M. P. de Lara-Castells, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. O. Mitrushchenkov, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 406 (2011).
- [20] M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, and A. O. Mitrushchenkov, *J. Chem. Phys.* **132**, 194313 (2010).
- [21] M. P. de Lara-Castells, D. López-Durán, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, C. Di Paola, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. A* **71**, 033203 (2005).
- [22] R. A. Aziz and M. J. Slaman, *J. Chem. Phys.* **94**, 8047 (1991).
- [23] S. M. Cybulski and J. S. Holt, *J. Chem. Phys.* **110**, 7745 (1999).
- [24] G. Maroulis, *Mol. Phys.* **77**, 1085 (1992).
- [25] J. A. Beswick and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **73**, 3653 (1980).
- [26] T. Takayanagi, M. Shiga, and T. Taketsugu, *Theor. Comp. Chem.* **4**, 197 (2005).
- [27] P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **125**, 184313 (2006).
- [28] P. Villarreal, O. Roncero, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **101**, 2217 (1994).

- [29] M. I. Hernández, N. Halberstadt, W. D. Sands, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **113**, 7252 (2000).
- [30] A. R. W. McKellar, *Appl. Phys. B* **90**, 213 (2008).
- [31] M. P. de Lara, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés, E. Buonomo, and F. A. Gianturco, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 336 (1995).
- [32] S. Grebenev, M. Hartmann, M. Havenith, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **112**, 4485 (2000).
- [33] P. Jankowski, A. R. W. McKellar, and K. Szalewicz, *Science* **336**, 1147 (2012).

S	A_g	B_{3u}/B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}/B_{3g}	A_u
${}^4\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$						
0	$\begin{matrix} -64.49 \\ 32.48 \end{matrix} \mathbf{X} 1^1\Sigma_g^+$	$\begin{matrix} -63.66 \\ 33.36 \end{matrix} 1^1\Phi_u$	$\begin{matrix} -62.76 \\ 27.65 \end{matrix} 1^1\Gamma_g$	$\begin{matrix} -64.55 \\ 33.33 \end{matrix} 1^1\Sigma_u^+$	$\begin{matrix} -63.73 \\ 33.89 \end{matrix} 1^1\Phi_g$	$\begin{matrix} -63.11 \\ 33.21 \end{matrix} 1^1\Delta_u$
	$\begin{matrix} -64.16 \\ 28.06 \end{matrix} 2^1\Sigma_g^+$	$\begin{matrix} -63.34 \\ 39.00 \end{matrix} 1^1\Pi_u$		$\begin{matrix} -63.11 \\ 33.21 \end{matrix} 1^1\Delta_u$	$\begin{matrix} -63.58 \\ 33.69 \end{matrix} 1^1\Pi_g$	
${}^3\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$						
0	$\begin{matrix} -52.60 \\ 29.77 \end{matrix} 1^1\Sigma_g^+$	$\begin{matrix} -52.93 \\ 25.44 \end{matrix} 1^1\Pi_u$	$\begin{matrix} -52.51 \\ 25.23 \end{matrix} 1^1\Delta_g$	$\begin{matrix} -52.43 \\ 24.92 \end{matrix} 1^1\Delta_u$	$\begin{matrix} -52.86 \\ 24.87 \end{matrix} 1^1\Pi_g$	$\begin{matrix} -52.43 \\ 24.92 \end{matrix} 1^1\Delta_u$
	$\begin{matrix} -52.51 \\ 25.23 \end{matrix} 1^1\Delta_g$			$\begin{matrix} -51.67 \\ 24.93 \end{matrix} 1^1\Sigma_u^+$	$\begin{matrix} -52.24 \\ 29.44 \end{matrix} 2^1\Pi_g$	
1	$\begin{matrix} -52.50 \\ 25.54 \end{matrix} 1^3\Delta_g$	$\begin{matrix} -52.93 \\ 25.47 \end{matrix} 1^3\Pi_u$	$\begin{matrix} -52.98 \\ 24.98 \end{matrix} \mathbf{X} 3^3\Sigma_g^-$	$\begin{matrix} -52.43 \\ 25.89 \end{matrix} 1^3\Delta_u$	$\begin{matrix} -52.86 \\ 24.82 \end{matrix} 1^3\Pi_g$	$\begin{matrix} -52.89 \\ 24.69 \end{matrix} 1^3\Sigma_u^-$
	$\begin{matrix} -51.00 \\ 25.03 \end{matrix} 2^3\Delta_g$	$\begin{matrix} -52.23 \\ 29.41 \end{matrix} 2^3\Pi_u$	$\begin{matrix} -52.50 \\ 25.54 \end{matrix} 1^3\Delta_g$		$\begin{matrix} -52.23 \\ 29.43 \end{matrix} 2^3\Pi_g$	$\begin{matrix} -52.43 \\ 25.89 \end{matrix} 1^3\Delta_u$
2	$\begin{matrix} -51.60 \\ 20.44 \end{matrix} 1^5\Delta_g$	$\begin{matrix} -51.89 \\ 25.81 \end{matrix} 1^5\Phi_u$	$\begin{matrix} -51.60 \\ 20.44 \end{matrix} 1^5\Delta_g$	$\begin{matrix} -51.32 \\ 30.16 \end{matrix} 1^5\Delta_u$	$\begin{matrix} -52.23 \\ 29.41 \end{matrix} 1^5\Pi_g$	$\begin{matrix} -52.89 \\ 24.57 \end{matrix} 1^5\Sigma_u^-$
						$\begin{matrix} -51.63 \\ 28.96 \end{matrix} 2^5\Sigma_u^-$

Table 1: Energies (in cm^{-1} , first entry) and average values $\langle L_{\perp}^2 \rangle = \langle L_x^2 + L_y^2 \rangle$ (a.u., second entry) of FCI-NO states for $({}^3, {}^4\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$ clusters. The FCI-NO states are classified according to the symmetry within the D_{2h} point group and the total spin quantum number, S . Underlined (underlined with braces) values are associated to states posing about one (two) helium atoms at the two Cl_2 ends.

S	$\langle A_g, B_{1g} L^\pm B_{2g}/B_{3g} \rangle$	$\langle B_{3u}/B_{2u} L^\pm B_{1u}, A_u \rangle$
${}^4\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$		
0	$\langle X \frac{1}{3}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{3}\Phi_u L^+ 1 \frac{1}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 2 \frac{1}{4}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{1}{3}\Sigma_u^+ \rangle$
	$\langle 1 \frac{1}{4}\Gamma_g L^+ 1 \frac{1}{3}\Phi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{2}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{3}\Delta_u \rangle$
${}^3\text{He}_4@\text{Cl}_2(X)$		
0	$\langle 1 \frac{1}{2}\Sigma_g^+ L^- 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{3}\Pi_u L^- 1 \frac{1}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 1 \frac{1}{2}\Sigma_g^+ L^- 2 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{1}{3}\Pi_u L^+ 1 \frac{1}{3}\Sigma_u^+ \rangle$
	$\langle 1 \frac{1}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{1}{3}\Pi_g \rangle$	
	$\langle 1 \frac{1}{3}\Delta_g L^+ 2 \frac{1}{2}\Pi_g \rangle$	
1	$\langle 1 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{3}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{3}{3}\Pi_u L^- 1 \frac{3}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 1 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 2 \frac{3}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{3}{3}\Pi_u L^+ 1 \frac{3}{3}\Sigma_u^- \rangle$
	$\langle 2 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 1 \frac{3}{3}\Pi_g \rangle$	$\langle 2 \frac{3}{2}\Pi_u L^- 1 \frac{3}{3}\Delta_u \rangle$
	$\langle 2 \frac{3}{3}\Delta_g L^+ 2 \frac{3}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 2 \frac{3}{2}\Pi_u L^+ 1 \frac{3}{3}\Sigma_u^- \rangle$
	$\langle X \frac{3}{3}\Sigma_g^- L^- 1 \frac{3}{3}\Pi_g \rangle$	
	$\langle X \frac{3}{3}\Sigma_g^- L^- 2 \frac{3}{2}\Pi_g \rangle$	
2	$\langle 1 \frac{5}{4}\Delta_g L^+ 1 \frac{5}{2}\Pi_g \rangle$	$\langle 1 \frac{5}{3}\Phi_g L^+ 1 \frac{5}{2}\Delta_u \rangle$

Table 2: L^\pm coupling terms between FCI-NO states.

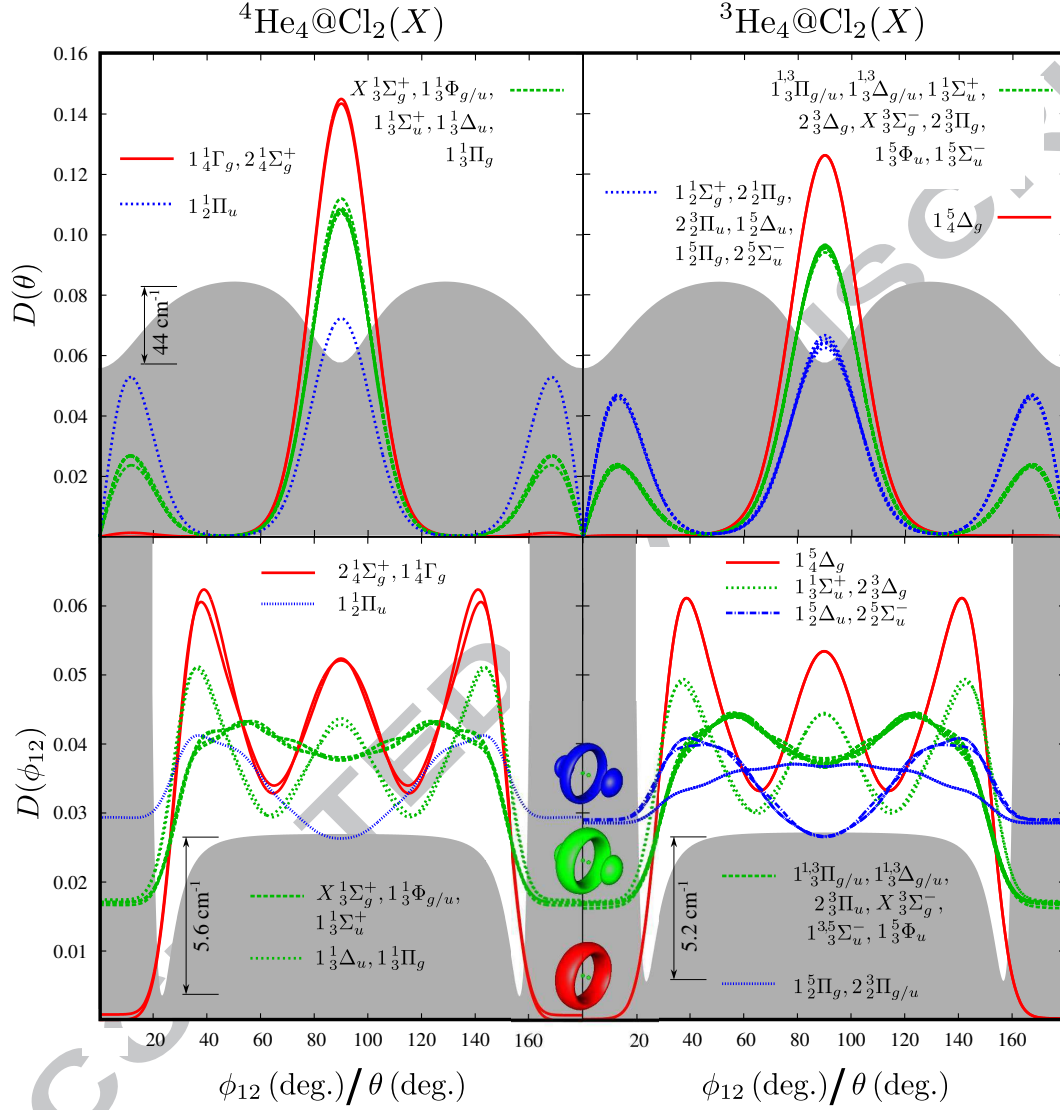


Figure 1: (color online) Angular one- and two-body density distributions, $D(\theta)$ and $D(\phi_{12})$, of $(^4, ^3\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$ clusters. The minimum energy path of the He-Cl₂(X) PES along θ (upper panels) and the effective He-He interaction of two helium atoms located on the central ring around the dopant (bottom panels) are shown as shaded areas. The distribution $D(\theta)$ ($D(\phi_{12})$) has been normalized to the number of helium atoms (number of He-He pairs).

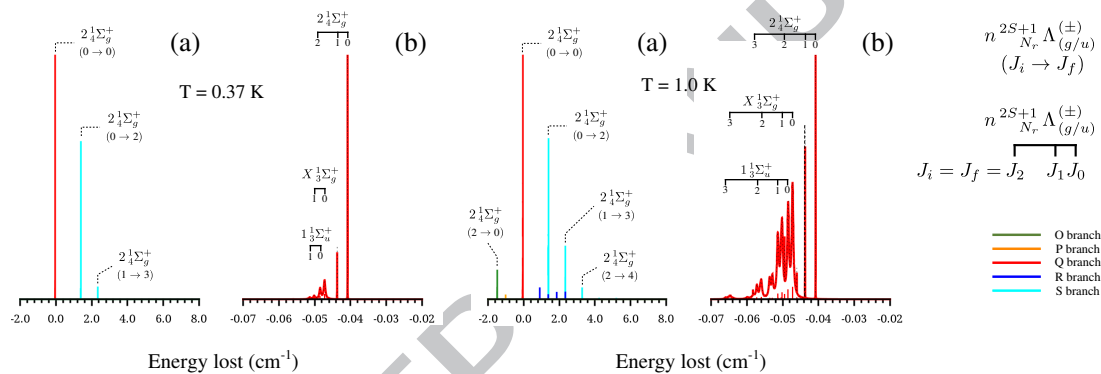


Figure 2: (color online) (a) Vib-rotational Raman ($v=1 \leftarrow 0$) spectra of $(^4\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$ clusters (perturbed Cl-Cl stretching) at $T = 1.0$ and 0.37 K . (b) An enlarged view of the (main) Q-branch region ($b = a \times 20$). The energies are given relative to the bare Cl_2 transition ($J, v = (0, 1) \leftarrow (0, 0)$, 554.37 cm^{-1}). Dot lines indicate the spectra obtained after adding Coriolis effects. The intensities of O, P, R, and S branches have been multiplied by 15, 8, 3, and 2, respectively. See text for the notation of the rotational levels.

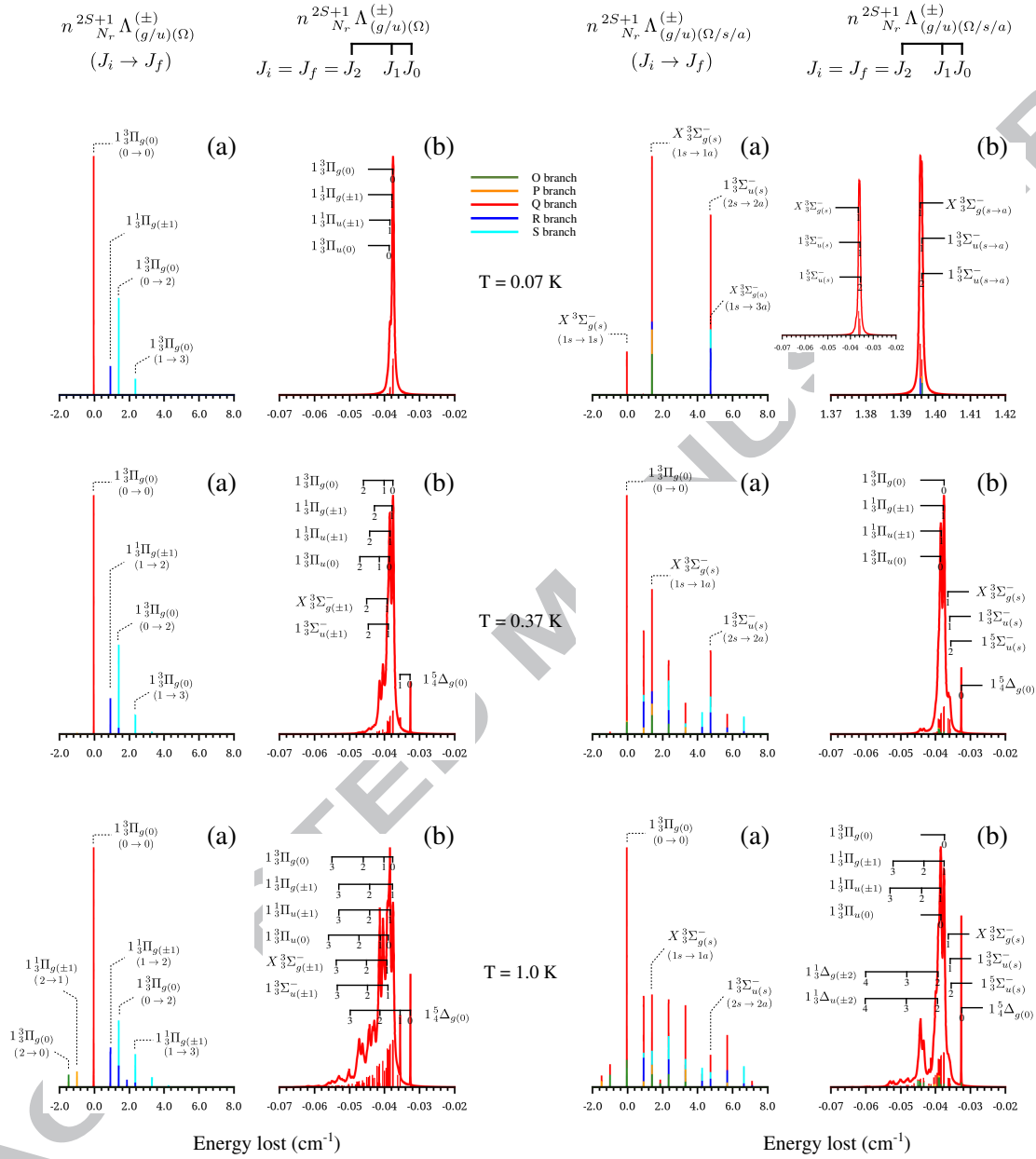
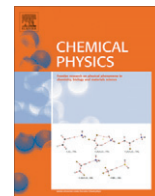


Figure 3: (color online) (a) Vib-rotational Raman ($v=1 \leftarrow 0$) spectra of $(^3\text{He})_4\text{-Cl}_2(X)$ clusters (perturbed Cl-Cl stretching) at $T = 1$ (bottom panel), 0.37 (medium panel) and 0.07 K (upper panel). (b) An enlarged view of the (main) Q-branch region ($b = a \times 20$). The energies are given relative to the bare Cl_2 transition ($(J,v)=(0,1) \leftarrow (0,0)$, 554.37 cm^{-1}). Left: Spectra without adding Coriolis couplings. Right: Spectra obtained after adding Coriolis couplings. The intensities of O, P, R, and S branches have been multiplied by 15, 8, 3, and 2, respectively. See text for the notation of the spin-rotational levels.



Physisorption of helium on a TiO₂(110) surface: Periodic and finite cluster approaches

María Pilar de Lara-Castells^{a,*}, Néstor F. Aguirre^a, Alexander O. Mitrushchenkov^b

^a Instituto de Física Fundamental (C.S.I.C.), Serrano 123, E-28006 Madrid, Spain

^b Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 23 July 2011

Keywords:

Helium
Metal oxide surfaces
Rutile TiO₂(110) surface
Finite cluster approach
Wave-function-based correlated methods
Physisorption
Wannier orbitals
Embedding
Periodic density functional calculations
Many-body symmetry-adapted
perturbation theory
Basis set superposition error

ABSTRACT

As a proto-typical case of physisorption on an extended transition-metal oxide surface, the interaction of a helium atom with a TiO₂(110)-(1 × 1) surface is studied here by using finite cluster and periodic approaches and both wave-function-based (post-Hartree–Fock) quantum chemistry methods and density functional theory. Both classical and advanced finite cluster approaches, based on localized Wannier orbitals combined with one-particle embedding potentials, are applied to provide (reference) coupled-cluster and second-order Möller–Plesset interaction energies. It is shown that, once the basis set is specifically tailored to minimize the basis set superposition error, periodic calculations using the Perdew–Burke–Ernzerhof functional yield short and medium-range interaction potentials in very reasonable agreement with those obtained using the correlated wave-function-based methods, while small long-range dispersion corrections are necessary to reproduce the correct asymptotic behavior. This study is aimed at a subsequent simulation of helium mediated deposition on oxide surfaces.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Adsorption processes on a surface are usually grouped into chemisorption, which is characterized by binding energies larger than 0.5 eV, the formation of new covalent bonds between the adsorbate and the substrate, and physisorption, that keeps the adsorbate and the substrate “chemically” unperturbed, and results from a fine balance between Pauli repulsion, van der Waals (vdW) attraction and classical electrostatic interactions. The adsorption of helium atoms and other closed-shell species on surfaces is a prototype case of weak physisorption [1], with typical “binding” energies of a few meV for helium [2] and about an order of magnitude larger for heavier noble-gas atoms (e.g., [3,4]). Physisorption plays a very relevant role in many fundamental processes in surface science, serving as an intrinsic precursor to molecular chemisorption and thus conditioning the subsequent surface reactivity. The particular case of helium physisorption on surfaces is important for many reasons. Helium atom diffraction has been proved as a nondestructive technique for probing the metal-oxide surface structures [5] motivating detailed first-principle theoretical studies on model metal-oxides by, for example, Miret-Artés and collaborators [6]. Additionally, the exploration of appealing

(e.g., wetting and spreading) properties of highly quantal fluids such as helium on surfaces in low-temperature adsorption has also provided an impetus for many experimental and theoretical work (see for example the recent review by Ancilotto et al. [7] and references therein). Moreover, helium droplet mediated deposition on surfaces has been recently proved as an experimental “soft-landing” technique of metallic clusters (i.e., through the transfer of the collision energy to the helium environment) by Vilesov and collaborators [8,9]. On the other hand, rutile TiO₂(110) is a technologically relevant surface in fields such as photo-electronics and heterogeneous catalysis and photo-catalysis [10–12], making it one of the most studied metal-oxide surfaces. For example, nano-sized gold clusters deposited on TiO₂ attain a high-activity in catalyzing low-temperature reactions [13]. The restructuring of the metallic cluster after deposition can alter the catalytic properties of the system, making the exploration of “soft-landing” techniques particularly attractive. Therefore, the He–TiO₂(110)-(1 × 1) system has been chosen both as a prototypical case of physisorption on transition-metal (TM) oxide surface and as the initial step to perform helium mediated deposition of metallic clusters. We are not aware of any previous theoretical or experimental work about helium physisorption on rutile TiO₂(110).

First-principle studies of the above-mentioned processes have the potential of facilitating a detailed microscopic understanding of the under-lying relevant physics and chemistry which, in turn,

* Corresponding author.

E-mail address: Pilar.deLara.Castells@csic.es (M.P. de Lara-Castells).

can potentially lead to further developments. Naturally, a pre-requisite for such studies is the knowledge of the He-surface interaction at many different spatial configurations above the substrate [i.e., sufficient for building of an analytical potential energy surface (PES)]. Standard current computational methodology for two- and three-dimensional periodic systems are normally restricted to Hartree–Fock (HF), density functional theory (DFT) or hybrid HF/DFT-type approaches. Obviously, HF theory is unable to describe dynamic correlation effects and thus weakly bound systems. On the other hand, it has been shown that DFT-based approaches are able to provide an appropriate description of the short-range attraction and Pauli repulsion of rare-gas atoms physisorbed on metal (see, e.g., [14] and references therein) and metal-oxide [3] surfaces at variance with the long-range van der Waals tail. In recent years, a major effort has been carried out to correct the long-range dispersion interaction within the DFT framework; for example, by adding a van der Waals R^{-6} correction term with either empirical parameters, as proposed by Grimme [15] and Wu and Yang [16], or determined from the one-particle electron density [17]. Non-local correlation density functionals have been also specifically developed to describe the long-range dispersion vdW tail as a post-DFT correction by Rydberg et al. [18,19], integrated in standard periodic codes and successfully applied to a number of molecule–metal interfaces among many other “sparse” systems. More sophisticated post-DFT approaches use localized Wannier functions to evaluate the R^{-6} vdW corrections of physisorption on metals [20]. In any case, benchmark wave-function-based calculations are usually necessary to ensure the accuracy of a particular exchange–correlation functional and a post-DFT correction treatment. Although some dynamic correlation methods were recently implemented, such as second-order Möller–Plesset (MP2) perturbational schemes [21] and (in the particular case of one-dimensional systems) those based on the Coupled-Cluster (CC) theory [22], they are still limited to periodic conditions and therefore large supercells are necessary to mimic the physisorption of isolated species on surfaces. On the other hand, standard quantum-chemistry molecular codes have a rich tool-box of different post-HF methods to accurately treat dynamic correlation effects. These, however, are restricted to finite molecules (clusters) and cannot deal with the infinite periodic environment. Nevertheless, classical (finite) cluster approaches (i.e., using a semi-infinite Madelung potential of point charges [23] or employing hydrogen atoms to saturate the dangling bonds at their ends [24]) can be very useful in producing wave-function reference results to assess the accuracy of DFT-based approaches which can be then safely employed in a cost-effective calculation of the necessary PES with inclusion of the periodic conditions. Since the bond character in TiO_2 is intermediate between covalent and ionic, a series of model clusters of increasing size, which are peripherally saturated with hydrogen atoms, are used here instead of point-charge-embedded clusters. A more advanced embedded cluster model (referred to as the “cluster-in-solid” technique) was first developed and implemented by Birkenheuer et al. [25] and applied to correlate the quasi-particle band structure of semiconductors and insulators [26–30]. Very recently, this technique has been extended, modified and applied to correlate the band structure of bulk TiO_2 [31]. Within this treatment, the Wannier orbitals and Hartree–Fock (HF) periodic wave-function of the extended system are used to select a finite cluster that, in conjunction with a HF-type embedding potential, reproduces the main environment characteristics at HF level. Then, the chosen post-HF method is applied to account for the correlation effects. The technique, implemented in an interface program between the periodic CRYSTAL09 code and the MOLPRO 2010.1 electronic structure package, is briefly outlined here and preliminary results are presented.

Owing to the weakness of the physisorption interaction, the post-HF reference methods have been chosen to attain the property of size consistency such as those based in CC theory [CCSD,

CCSD (T), ...]. The local-correlation MP2 [32] treatment was employed when the computational demands prevented us from carrying out CC calculations. Usually, CCSD(T) level of theory is in fact enough to describe accurately weak van der Waals attraction between closed-shell patterns in weakly bound complexes. In this regard, the work by Prosmi et al. [33] demonstrating the existence of a stabilized linear He–ICI (X) complex through CCSD(T) calculations, which was further evidenced by spectroscopic measurements [34], is particularly revealing. In extremely weakly bound cases however, as the helium dimer with a well-depth below 0.1 meV, additional benchmark Full-Configuration-Interaction (FCI) calculations might be necessary (see, e.g., [35] and references therein). In addition, when dealing with two weakly interacting fragments, the one-particle basis set has to be chosen carefully to avoid artificial effects arising from its incompleteness. In particular, the intramolecular basis set superposition error (BSSE), stemming from the inconsistent treatment of the basis set for each fragment as a function of the distance, can be the major bias source [36] (even more important than the error introduced by the N -particle space incompleteness in post-HF results). This error is usually estimated (and corrected for) through the counterpoise (CP) procedure proposed by Boys and Bernardi [37]. It has been argued that the CP procedure overcorrects and thus an average between uncorrected and CP-corrected values is sometimes preferred [38]. Since our present study is aimed at a subsequent simulation of the He droplet mediated deposition (the pair-wise He-adsorbate and He–He potentials being the essential ingredients to build the global PES), it has been found convenient to test the robustness of the CP procedure when it is applied to the helium dimer. Naturally, this has been already extensively studied in the past years (see, e.g., [39]). However, distinct from earlier studies, bare FCI energies evaluated at a radial grid that is optimized to make the helium dimer bound state calculation possible, are employed in this work.

2. Intramolecular basis set superposition error: helium dimer

The double diffusely augmented version of the correlation-consistent polarized basis set (d-aug-cc-p-VXZ) developed by Dunning and collaborators [40,41], with cardinal numbers up to $X = 6$, has been used. Both FCI and CCSD(T) methods were used with an integral threshold of 10^{-25} a.u. The electronic structure calculations were performed using the MOLPRO 2010.1 code [42]. The bound state of the ^4He -dimer was calculated by numerically solving the Schrödinger equation via a Numerov procedure [43]. The value of the internuclear distance R was varied between 1.0 and 1000 Å and an integration step of 0.01 Å was considered. In order to select the radial numerical grid on which the dimer potential is evaluated, the bound state was first calculated by using the semiempirical (analytical) potential proposed by Aziz and Slaman [44]. Next, we consider the effective potential:

$$V(r) = \begin{cases} V(R_{\min}), & \text{if } 1.0 \leq R < R_{\min} \\ V_{\text{cs}}(R), & \text{if } R_{\min} \leq R \leq 10.0 \\ \sum_{2n} C_{2n} R^{-2n} (3 \leq n \leq 6), & \text{if } R > 10.0 \end{cases} \quad (1)$$

where $V_{\text{cs}}(R)$ is obtained by a cubic-spline interpolation of the analytical interaction energies at initially 91 equidistant radial points while the coefficients C_{2n} are calculated by fitting to the analytical potential energy values at $6.5 \leq R \leq 10$ Å. With this fitting scheme, the He_2 bound state energy and wave-function obtained from the Aziz–Slaman potential [45] was reproduced within numerical accuracy. A grid with a minimal number of points was then recursively obtained, such as the mean absolute error of the approximate bound state energy was kept below 0.015%, as compared with that obtained directly from the analytical Aziz–Slaman potential. This

procedure yielded a spatial grid of 30 points located between 1.85 and 10 Å. This way, the convenience of the fitting scheme to the effective potential in Eq. (1) was also verified. Thereafter, this scheme was applied for the fitting of 30 *ab initio* points.

As mentioned, the computation of a precise PES for a weakly interacting dimer *AB* suffers from the intramolecular BSSE problem. By using the CP procedure to account for the BSSE, the dimer interaction energy $V(R)$ at each geometry is calculated as:

$$V(R) = E_{AB}(R) - E_A^{(AB)}(R) - E_B^{(AB)}(R), \quad (2)$$

where all the energies are obtained with the complete *AB* basis set. Modified versions of the CP scheme have been proposed by evaluating $E_A(E_B)$ using only the self-consistent-field (SCF)-virtual orbitals of the interacting fragment *B(A)* (see, e.g., [46]) or averaging the uncorrected and CP-corrected values [38]. For the sake of comparison, uncorrected BSSE and half-corrected BSSE values have also been used to calculate the dimer bound state. As shown in Fig. 1, both uncorrected and half-corrected BSSE potential energy curves yield unphysical, far too bound, dimer states with energies more than by a factor of three bigger than the Aziz–Slaman potential-based value ($\epsilon = -0.000917 \text{ cm}^{-1}$). On the other hand, it turns out that the CP-corrected CCSD(T) potential energy curves provide unbound solutions for the nuclear He_2 ground state. The same situation occurs when using the FCI method and d-aug-cc-pVXZ basis sets with cardinal numbers $X < 5$. This is in line with the study carried out by Gdanitz [47] where the MR-ACPF method was used. The CP-corrected FCI potential with the d-aug-cc-p-V6Z basis (326 contracted Cartesian functions) provides a dimer wave-function which is in excellent agreement with the one obtained with the Aziz–Slaman potential, its energy ($\epsilon = -0.000740 \text{ cm}^{-1}$) higher by only 19%. This energy is almost identical to the MR-ACPF value obtained by Gdanitz with the same basis set (-0.00073 cm^{-1}) from Table 4 of [47]. However, it should be noticed that the Born–Oppenheimer diagonal correction (lowering ϵ by about 8%) was included in Gdanitz's study. Naturally, extrapolation procedures to the complete basis set limit, as those analyzed in [48] for HeBr, provide an even better agreement with the Aziz–Slaman potential (rendering bound

state energies which differ from the Aziz–Slaman value in less than 0.1%). Although larger basis sets have been used in earlier works with the FCI method (i.e., up to 349 functions in [49]), our numerical evidence shows that FCI energies obtained with the d-aug-cc-p-V6Z basis and the numerical grid are accurate enough for reliable calculations of the nuclear bound state. Absolute values of FCI energies are available from the authors upon request. Summarizing, the benchmark FCI results presented here provide further evidence of the CP-treatment capability to account for the BSSE with results in very good agreement with those obtained using the semiempirical Aziz–Slaman potential.

3. Periodic calculations

The CRYSTAL09 code [50] was used for the periodic calculations. The accuracy in evaluating the Coulomb and single-determinant exchange series is controlled by five parameters [50] that were set to 9, 9, 9, 10, 20. By lowering (augmenting) these values to 8, 8, 8, 9, 19 (10, 10, 10, 11, 21) the interaction energy differs by less than 7 cm^{-1} (1 cm^{-1}) as compared with that obtained with the chosen threshold values. The reciprocal space was sampled according to a Monkhorst–Pack grid [51] of a shrinking factor subdividing the reciprocal lattice vectors (referred to as IS in [49]) equals to 6. It was verified that this selection ensures a variation of the total energy lower than 0.01 cm^{-1} . The convergence accuracy for the total energies was set to 10^{-7} a.u.

To simulate the (110) surface, a two-dimensional periodic slab model with a thickness of five molecular layers was used. The slab structure is periodic in the [001] and $\bar{1}10$ directions, but finite in the [110] direction. To minimize the lateral interaction of a He atom with its periodic images, the supercell approach must be used. We have checked the convergence with the supercell size. The final supercell was chosen to be of the (3×1) type (i.e., triple in the [001] direction and single in the $\bar{1}10$ direction, see Fig. 2). The coordinate system axes are defined such as *x*, *y* and *z* coordinates lie along the [001], $\bar{1}10$, and [110] crystallographic axis, respectively. One helium atom is then added to both sides of the (3×1) supercell to model the physisorption process.

The physisorption energies are calculated as,

$$E_{\text{phys}} = (nE[\text{He}] + E[\text{TiO}_2] - E[n\text{He}/\text{TiO}_2])/n, \quad (3)$$

where $E[\text{He}]$ is the energy of the He atom, $E[\text{TiO}_2]$ is the energy per cell of the slab that models the surface, $E[n\text{He}/\text{TiO}_2]$ is the total energy per cell of the slab containing both the surface and the adsorbates, and *n* is the total number of physisorbed He atoms on the slab ($n = 2$). A basis set of contracted Gaussian type orbitals (GTOs) is used to span the Bloch orbitals of the crystal (see details below). With the goal of correcting for the BSSE, the CP scheme was also used here (i.e., such as all the energies in Eq. 3 are calculated with the complete basis set of the system). Preliminary tests were performed to evaluate relaxation effects of the surface when a helium atom is adsorbed. The atomic displacements do not exceed 0.08 Å and their influence on the interaction energies was found to be negligible as compared with other sources of errors. Therefore, the structural parameters of the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface were fixed to the experimental-based values reported in a very recent study carried out by Busayaporn et al. (see [52] and references therein). Specifically, the atomic displacements from bulk TiO_2 were taken from fifth column of Table 1 in [51]. Displacements larger than 0.1 Å are indicated in Fig. 1 with arrows.

3.1. Minimizing the basis set superposition error

As a first step, a triple-valence all-electron atomic basis set was used and augmented with additional *d*-type functions on both

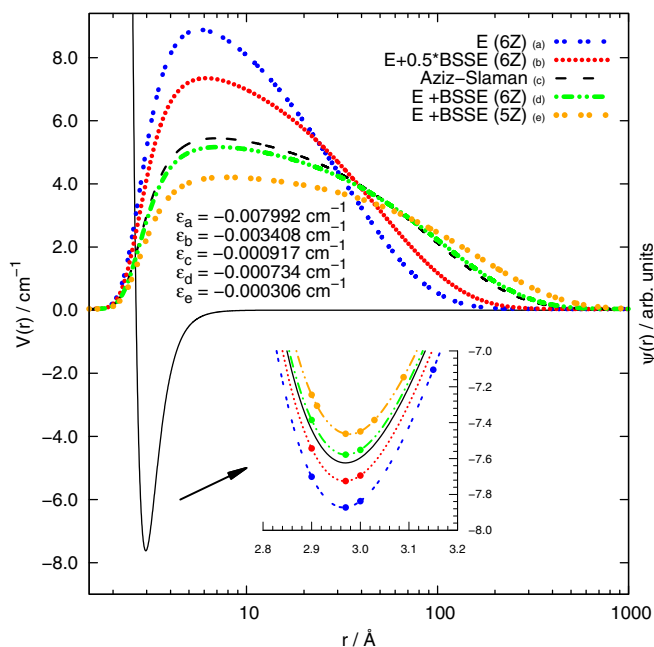


Fig. 1. He_2 interaction potentials $V(R)$, resulting vibrational wave-functions $\psi(R)$ and corresponding energies ϵ . The d-aug-cc-pV5Z and d-aug-cc-pV6Z basis sets are referred to as 5Z and 6Z.

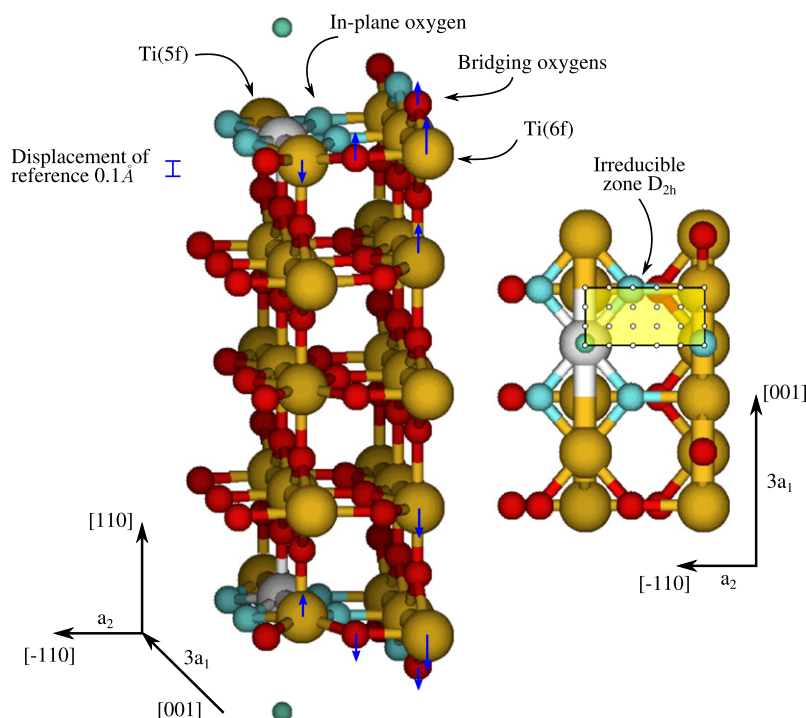


Fig. 2. Ball-and-stick representation of the 3×1 supercell slab model used to represent the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface. The highlighted area defines the irreducible zone if a D_{2h} symmetry is imposed for the first molecular layer. Titanium (oxygen) atoms are highlighted in yellow (red) or white (light blue) depending on the basis set used in their description (TVAE** or ext-TVAE**; see text). Green color spheres denote the adsorbed He atoms. The lattice vectors are also indicated. The blue arrows show the directions and magnitudes of atomic displacements from the bulk larger than 0.1 Å. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

titanium and oxygen atoms [Ti 86411(*d*41) and O 8411(*d*1)]. This basis set (referred to as TVAE**) was developed [53] and tested in detailed studies on TiO_2 by Muscat et al. [54]. In order to assess the basis set quality, CP-based BSSE values were estimated using HF, DFT and hybrid HF/DFT approaches. These calculations were performed by locating the He atom on the top of the fivefold (5f) coordinated Ti atom. It should be stressed here that we found this arrangement to be the most stable, see below. The effect of BSSE on the interaction energy is schematically illustrated in Fig. 3. With all methods, the estimated BSSE with the TVAE** basis (more than 400 cm^{-1} , see Fig. 3) turned out to be at least four times larger than the physisorption interaction itself (about 90 cm^{-1} with the chosen DFT approach, see Fig. 3). Therefore, it was clear that a further optimization of the basis set is necessary, by adding more diffuse functions. Due to the large size of the supercell model, a dual basis set was designed so that only diffuse functions centered on the Ti(5f) atom located on the central unit cell and its nearest-neighbor oxygen atoms were added and their exponents were optimized. Instead of following the common strategy of minimizing the total energy, the added function exponents (hereafter referred to as ξ) were obtained by minimizing directly BSSE-correction values. We noticed that numerical linear dependence problems limited the extension of the TVAE** basis set when using either the HF method or hybrid treatments with a percentage of HF exchange above 5%. Since DFT energies using approximate functionals can be lower than the “exact” ground-state energies, our strategy to optimize the basis set is further justified. The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional [55] was chosen. Our calculations (see below) indicated that this functional performs better than other gradient-corrected functionals such as BLYP [56,57] and PW91 [58]. The basis set calibration was carried out through the gradual addition and optimization of diffuse *sp*, *d*, and *f* functions on oxygen and titanium atoms. The He atom configuration was fixed at 3.2 Å above the Ti(5f) atom on the $\text{TiO}_2(110)$ surface

(the equilibrium geometry). As can be seen from Fig. 3, the BSSE decreases by about an order of magnitude when a $5sp$ shell centered on the oxygen atom is added (B_2 basis in Fig. 3). The further addition of two oxygen-centered *d* functions lowers the BSSE to $\sim 28 \text{ cm}^{-1}$ (B_4 basis in Fig. 3), which is already about three times smaller than the physisorption energy. As can be also seen in Fig. 3, the effect of adding titanium-centered functions is much less pronounced once the nearest-neighbor oxygen basis has been properly extended. Overall, by augmenting the Ti-centered basis set with one *d* and two *f* functions ($\xi = 0.1131, 0.60$ and 0.35), adding a $5sp$ shell and two *d* functions on oxygen atoms ($\xi = 0.06692, 0.645$ and 0.214) and retouching the exponent of the $3d$ function (2.314 instead of 0.6), the BSSE was lowered to 5 cm^{-1} (about 6% of the physisorption energy) which can be considered as acceptable (hereafter this basis is referred to as ext-TVAE**).

By using our optimized basis set, we calculated the interaction energies at the equilibrium geometry with the BLYP and PW91 functionals. The PW91 functional overbound the He– $\text{TiO}_2(110)$ interaction (with a physisorption energy of -190 cm^{-1} and a BSSE value of 6.5 cm^{-1}). On the other hand, the BLYP functional did not predict a well, as it also occurred when the single-determinant exchange was included. Specifically, the values of 159 and 5 cm^{-1} were obtained for the interaction energy and the BSSE, respectively. These results confirm that the PBE functional performs better to describe the very weak He– $\text{TiO}_2(110)$ interaction. This is in agreement with previous studies on weakly interacting complexes (see, e.g., [59] and references therein).

3.2. Physisorption: the minimum-energy-path

Interaction energies and optimized vertical absorbate to Ti(5f)-substrate plane distances along the minimum energy path (MEP) connecting six adsorption sites are displayed in Fig. 4. From this

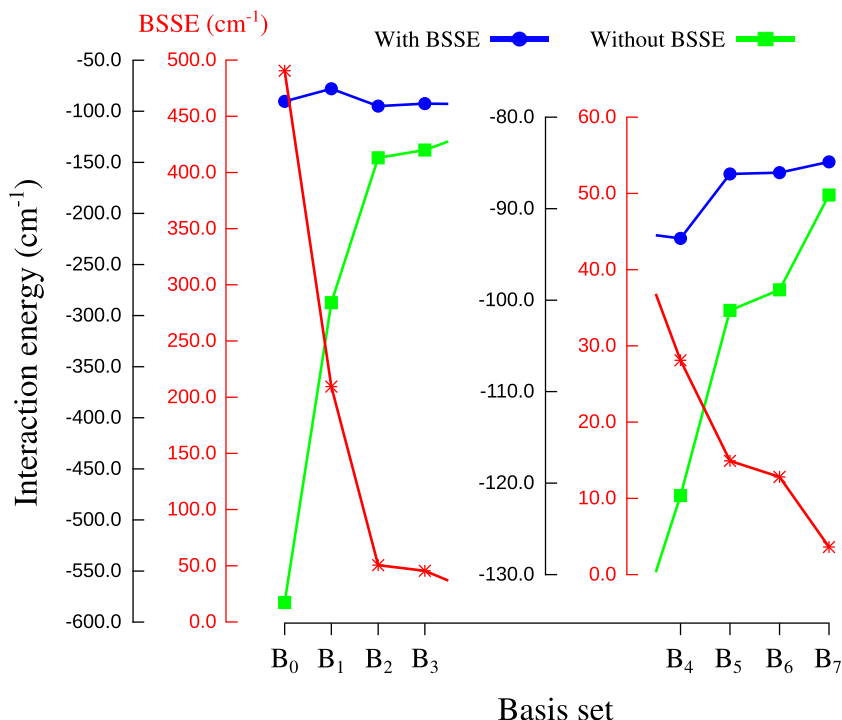


Fig. 3. Schematic representation of the interaction energy (with and without CP-based correction) and BSSE variation as the basis set is gradually augmented from TVAE** to ext-TVAE** (see text): B₀ (TVAE**), B₁ (TVAE** + Ti[5d]), B₂ (TVAE** + O[5sp]), B₃ (B₂ + O[4d]), B₄ (B₃ + O[5d]), B₅ (B₄ + Ti[5d]), B₆ (B₅ + Ti[4f]) and B₇ (B₆ + Ti[5f]). The results were obtained with the periodic DFT-PBE approach.

figure, it can be observed that the global minimum is located at the configuration atop the Ti(5f) sites (with an equilibrium distance of 3.2 Å and a physisorption energy of 83.6 cm⁻¹). The estimated energy for the lowest bound state is about 8 meV which can be compared with the value of ~10 meV for a helium atom adsorbed on a MgO (001) surface from high-resolution helium-scattering experimental measurements [2]. The preference for the under-coordinated Ti(5f) centers has been found in previous theoretical studies for the adsorption of heavier rare-gas atoms on the rutile TiO₂(110) surface (i.e., Ar and Xe in [3,4]). As expected from the smaller polarizability of helium and atomic size as compared to argon, the interaction strength is weaker (i.e., 84 vs. ~340 cm⁻¹ from [3]) and the equilibrium distance is shorter (i.e., 3.2 vs. 3.6 Å from [3]). Preferential physisorption of diatomic molecules in vertical configurations at Ti(5f) sites on the rutile (110) surface also has been reported in theoretical studies [60,61] and probed from scanning tunneling microscopic (STM) measurements (see, e.g., [62] and reference therein) and temperature-programmed desorption (TPD) profiles [63]. It is clear that full coordinated sites on the clean surface (in-plane oxygen and sixfold titanium atoms) show less reactivity than onefold coordinatively unsaturated Ti(5f) and bridging oxygen sites. Besides the dispersive attraction, the main forces driving the physisorption on rutile TiO₂ surfaces can be roughly classified as (see, e.g., [64]): (1) an electrostatic attraction originating from the adsorbed species quadrupole moment (or the dipole moment for heteronuclear species); (2) an inductive attraction caused by the polarization of the physisorbed species and (3) the Pauli exchange repulsion. Consequently, a polarization of the physisorbed species (with the negative end of the induced dipole pointed towards the surface for donor-like states as the Ti(5f) site) is expected. From the MEPs presented in Fig. 4, it is also clear that the least stable site is atop the bridging oxygen atoms. Thus, the interaction energy (~41 cm⁻¹) decreases by about a half the value at the global minimum and the equilibrium distance elongates by ~1.5 Å (i.e., by about the distance between the bridging oxygen

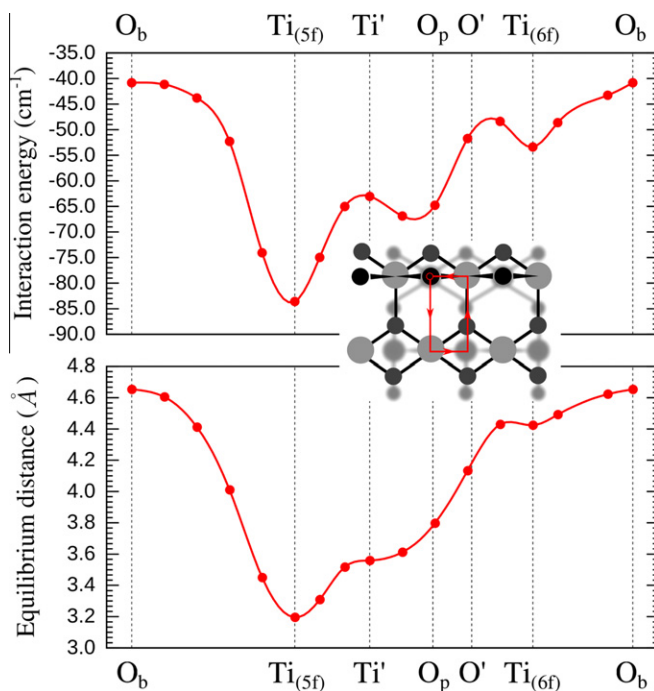


Fig. 4. Interaction energies and optimized vertical adsorbate to Ti(5f)-substrate plane distances along the minimum energy path connecting six reference adsorption sites on the TiO₂(110) surface: atop bridging oxygen atoms (O_b); atop fivefold coordinated titanium atoms (Ti_(5f)); hollow site bridging two in-plane oxygen atoms, atop the titanium atoms on the 2nd-molecular-layer (Ti'); atop in-plane oxygen atoms (O_p); hollow site between O_b and O_p rows, above the oxygen atom on the 2nd-molecular-layer (O'); atop sixfold coordinated titanium atoms (Ti_(6f)).

and the Ti(5f) atom). Once again, this is in line with previous results on the Ar-TiO₂(110) system [3]. Obviously, a negligible hybridization between 1s and 3d orbitals centered on the helium

and titanium atoms is found here in contrast with heavier rare-gas atoms that have their p orbitals occupied. The preference for rare-gas atom adsorption on-top donor-like (under-coordinated) sites in metal surfaces [14] has been rationalized as a balance between the increased inductive attraction and the decreased Pauli repulsion as compared to the maximally coordinated (acceptor-like) hollow sites. As apparent in the MEPs (see Fig. 4), the location of saddle points on the PES are also in configurations close to the two hollow sites (atop the Ti' and O' centers). From the electronic density difference maps at the global minimum configuration (not shown here) an electron density gain (loss) in the region between the helium atom and the Ti(5f) center (vacuum) is observed, quite in line with the theoretical findings for the Ar-TiO₂(110) case [3]. Summarizing, the relative stability of the reference adsorption centers is that found for the argon physisorption on the same substrate [3]. Similarly, the smaller the (optimized) adsorbate to substrate vertical distance, the more stable the adsorption site (see lower panel in Fig. 4). However, as expected from the relatively minor role of Pauli repulsion, and inductive and electrostatic interactions as compared with the argon counterpart, the interaction energy differences between the adsorption sites are generally smaller for helium. A further clarification of the main interaction physical components can be performed through many-body symmetry-adapted perturbation theory (SAPT) [65]. This is presented in the following section within a model cluster approach.

4. Model cluster approaches

4.1. Hydrogen-saturated model cluster approach

In order to estimate the correlation effects and to compare DFT with post-HF results, the most stable He-TiO₂(110) system was modeled with hydrogen-saturated model clusters of stoichiometry (TiO₂)_{*n*}(H₂O)_{*m*}, in which the number of hydrogen atoms are chosen so that the whole cluster is electrically neutral. Previous works on the adsorption of atomic [66], molecular [64,67,68,24] impurities, and metallic clusters [69] on the TiO₂(110) surface showed that hydrogen-saturated model clusters (or variants using pseudo-hydrogens with a fractional charges [67,68]) work well for these systems, especially when the cluster size is small [64]. The good performance has been ascribed to the fact that the Ti–O bond in TiO₂ has both covalent and ionic character [70,66].

The model clusters (labeled C_i , $i = 1, \dots, 5$) used in this work are illustrated in Fig. 5. The clusters were built by following a strategy similar to the one of [64]: the distances $R(\text{O}–\text{H})$ are fixed to 1.0 Å (close to the values attained in both OH[−] and H₂O) and the H atoms are added along the direction of the Ti–O bonds in the extended system. The basis set for the atoms within the main “interaction region”, highlighted with gray and light blue spheres in Fig. 5, was extended with the optimized diffuse functions in the periodic calculations (i.e., the ext-TVAE** basis; see Section 3). This region comprises the Ti(5f) and the nearest oxygen in-plane neighbors in clusters with $m \leq 5$, whereas the bridging oxygen atoms are also included for larger cluster sizes. Both helium and hydrogen atoms are described with the aug-cc-pVTZ basis set.

BSSE-corrected CCSD(T), CCSD and LMP2 potential energy curves for the five model clusters C are presented in Fig. 6, where the periodic DFT-PBE results are also shown. HF and CCSD interaction energies obtained with the smaller TVA E** basis set (referred to as B₀, see the caption of Fig. 3) and the cluster C_3 (see Fig. 5) are also displayed to compare them with embedded cluster model results (see Section 4.2). As clearly apparent from Fig. 6, the larger the cluster size, the better the agreement between correlated post-HF and periodic DFT-PBE calculations. As also found in [64], the clusters C_1 , C_2 and C_3 provide a too simplified picture of the He-substrate interaction with an apparently converged potential

energy well-depth of $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$. This potential strength is in fact too small when compared to a similar system, He–Mg (001), which including the zero-point energy is below 80 cm^{-1} [2]. The attractive He-substrate interaction is strongly influenced by the bridging oxygen and sixfold titanium atoms such as when these atoms are included in the model cluster (i.e., the row “B” in Fig. 5), the well-depth increases at least by a factor of two. On the other hand, the DFT-PBE and LMP2 potentials, calculated with the largest cluster C_5 are quite close to each other albeit a few differences are still noticeable: the LMP2 potential is biased (by about 0.15 Å) towards a larger helium-adsorbate distance and the attractive long-range tail vanishes more rapidly when the DFT-PBE approximate functional is used. The latter discrepancy reflects the difficulty of the DFT-PBE approach to describe the long-range dispersive term of the interaction. Still, the agreement can be considered satisfactory. In fact, if the equilibrium distances of the two potential energy curves are brought into coincidence, the LMP2 shaft region is almost perfectly reproduced with the periodic DFT-PBE approach.

In order to render the analysis of the interaction clearer, PBE-based SAPT calculations have been carried out by using the cluster C_2 shown in Fig. 5 (the use of larger clusters was not feasible with the SAPT method). In Fig. 7, the interaction energy components and total PBE-based SAPT energies are presented along with the CCSD and DFT-PBE results within the super-molecular approach. The SAPT(DFT) interaction energies agree reasonably well with the CCSD ones albeit the former is a little bit biased towards smaller distances. The SAPT(DFT) interaction energy decomposition indicates that although the electrostatic and inductive contributions are negative for the whole range of inter-monomer distances, the attractive component is strongly dominated by the dispersive term which is only quenched by the repulsive exchange energy. On the other hand, it can be seen in Fig. 7 that DFT-PBE energies using the cluster C_2 are overestimated at the shorter distances (by about 17%) while the long-range dispersive contribution is underestimated, as expected. A better agreement between finite-cluster-based DFT-PBE and post-HF results was found for larger cluster models although, as it also occurred with the periodic DFT-PBE method, the long-ranged energy tail was always somewhat underestimated. We also tested the Grimme's scheme [15] and found that it overcorrects the interaction energy and therefore is not suitable for the current study with very weak interactions. Specifically, the value of the vdW correction term at the minimum of the DFT-PBE potential energy curve using the cluster C_2 ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) is below the well-depth itself ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$).

The global analysis of our results indicates that the preference for the Ti(5f) sites is due to the fact that adsorption above this site benefits from the attractive terms not only of the He–Ti(5f) interaction itself but also of those attained with other atoms as the He-bridging oxygen interactions (in a “diatomic-in-molecule” local framework [71]) and therefore the topology of the PES seems to be ultimately driven by structural features on the strongly corrugated rutile (110) surface. In fact, the addition of the bridging oxygen and sixfold titanium centers to the model cluster lowers the binding energy from ~ 40 to 80 cm^{-1} . On the other hand, the dispersion component of the interaction is expected to play a minor role in the directionality. Further SAPT calculations will be performed to clarify this point by using a cluster modeling the helium adsorption on the bridging oxygen site.

4.2. Embedded cluster approach

The preliminary embedded cluster calculations with a modified version of the “cluster-in-solid” embedding technique [31] were performed as follows. First, the ideal TiO₂ surface was optimized

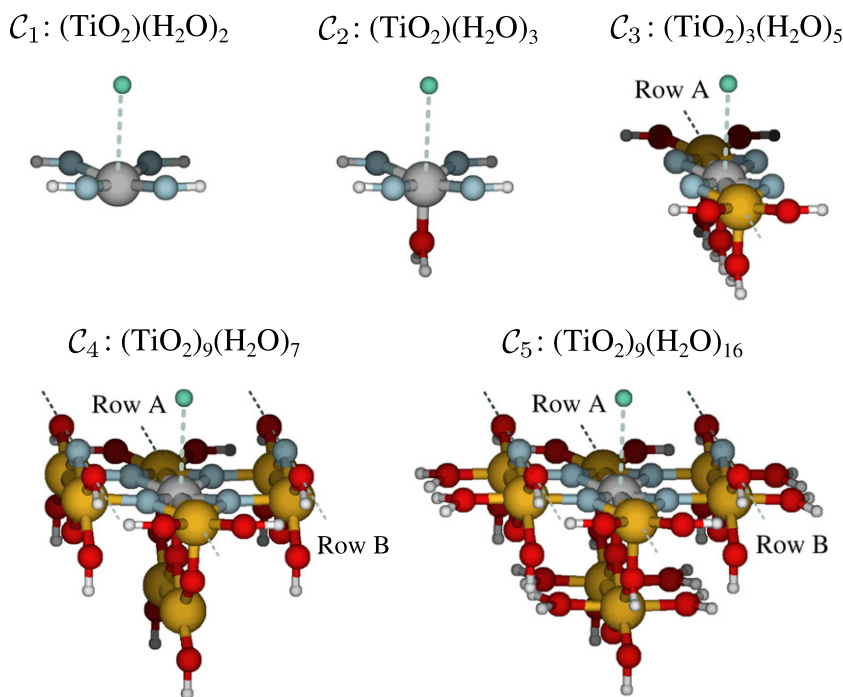


Fig. 5. Ball-and-stick representation of the hydrogen-saturated clusters used to model the He-TiO₂(110) system.

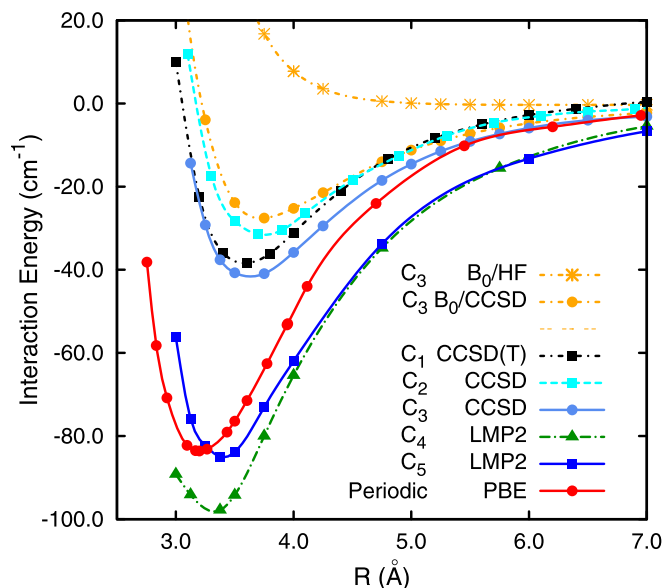


Fig. 6. Potential energy curves at periodic DFT-PBE and correlated post-HF levels of theory.

by using a 9-layer slab (18 atoms per unit cell) at HF level giving structural slab parameters $a = 2.95355$ and $b = 6.50333$ Å. As mentioned in Section 3, numerical linear dependence problems prevented us from using the ext-TVAE** basis set in periodic HF calculations so the smaller TVA E** basis was employed. Then the finite cluster \mathcal{C} was cut out from the periodic slab, $\mathcal{C} = \text{Ti}_{10}\text{O}_{20}$, centered on the Ti(5f) site where the He atom is approaching, as shown in Fig. 8. The embedding potential is calculated as the difference between the periodic slab HF operator and its counterpart in the finite cluster, as described elsewhere [25,31]. The active part for this calculation was chosen by including the atoms closest to the approaching helium atom (i.e., the TiO₄ subunit) with 2s, 2p

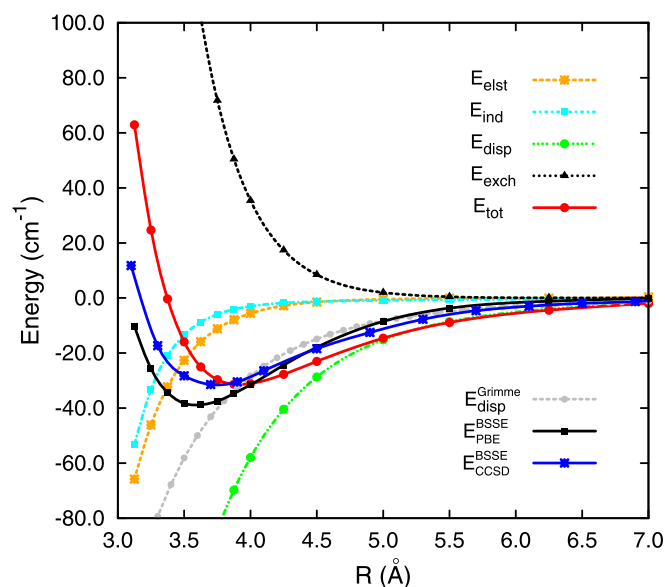


Fig. 7. Interaction energy decomposition of PBE-based SAPT(DFT) total energies as a function of the distance between a helium atom and the Ti(5f) site on the rutile surface, modeled with the hydrogen-saturated cluster \mathcal{C}_2 in Fig. 5. DFT-PBE and CCSD super-molecular energies calculated with the same cluster are also displayed.

of O and 3d of Ti as the active bands. Within the embedded cluster-in-solid approach [25], the HF relaxation energy describes the relaxation of the HF wave-function associated to the finite cluster with the embedding potential describing the rest of the periodic slab. The relaxation starts from the periodic HF wave-function projected on the cluster. Ideally, if the embedding scheme would exactly reproduce the infinite periodic system, this relaxation energy would be zero. However, due to the different truncations and approximations made when cutting off the cluster and building the embedding potential, this is not true. The low value of this relaxation energy (-0.012775 a.u.) indicates the acceptable quality

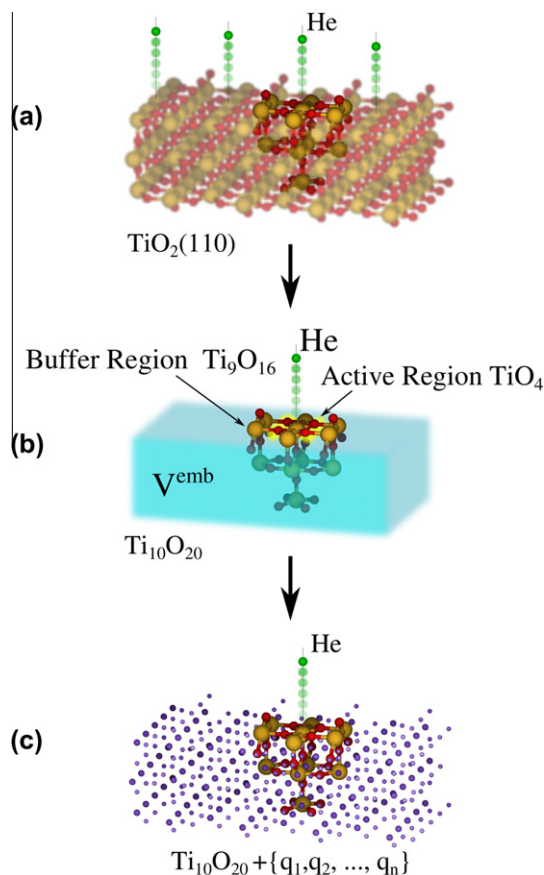


Fig. 8. Illustrative picture of the embedded cluster model used in this work.

of the selected embedding method. Then, the embedding potential, represented over cluster Gaussian basis, was fit as a lattice of 4296 point charges located at atomic slab positions. The goal of the fit was to represent the embedding potential on the Ti(5f) atomic functions (27 AOs) keeping the whole lattice electrically neutral. The fit was carried out by varying 36 parameters that are the charges of “oxygen” of 36 neutral sub-lattices of the whole 4296 charges lattice. Then this fitted lattice was used to perform correlated calculations with an added He atom and to estimate the correlation effect on the He-surface interaction energy. As in the hydrogen-saturated model cluster case, this energy was calculated as $E(C + \text{He}) - E(C) - E(\text{He})$ accounting for BSSE, where $E(C)$ and $E(\text{He})$ were obtained by keeping both He and C as ghost atoms correspondingly. With this approach, we found that the correlation energy at a distance of 4 Å from the Ti(5f) site was -19.43 cm^{-1} at CCSD(T) level and of -16.64 cm^{-1} at MP2 level. Let us see how these values compare with those obtained using hydrogen-saturated model clusters. Since the active part of the chosen cluster does not include the bridging oxygen and Ti(6f) atoms and the TVAE** basis set was used (instead of the optimized ext-TVAE** one), the comparison is better performed with the results obtained with the C_3 cluster (B_0/HF and B_0/CCSD energies in Fig. 6). The calculated correlation energy at CCSD level of -20.47 cm^{-1} agrees very well with the value obtained with the finite cluster approach (-19.43 cm^{-1}). This seems to confirm the capability of the hydrogen-saturated model cluster methods to validate the periodic DFT-PBE results. Further calculations by using the embedded cluster approach with an enlarged active part (i.e., including the bridging oxygen atoms) and the ext-TVAE** basis set will allow establishing even better benchmarks in describing the He- $\text{TiO}_2(110)$ system. Work is in progress along this line.

5. Concluding remarks

The physisorption interaction of a He atom with the defect-free $\text{TiO}_2(110)$ - (1×1) surface has been investigated by means of periodic DFT calculations and correlated post-HF methods by using model cluster approaches. The results demonstrate the importance of optimizing the basis set to minimize the “intermolecular” BSSE which otherwise is of larger magnitude than the physisorption energy itself. The counterpoise correction scheme of Boys and Bernardi for the BSSE has been tested by performing very accurate calculations of the $^4\text{He}_2$ bound state with the FCI method and high quality basis sets. The value calculated with CP-corrected FCI energies (evaluated with the d-aug-cc-pV6Z basis set) agrees very well with the one obtained using the semiempirical potential proposed by Aziz and Slaman [44]. Thereafter, a dual basis set has been developed and optimized to minimize the BSSE by two orders of magnitude in periodic DFT calculations with the PBE exchange-correlation functional on the He- $\text{TiO}_2(110)$ system.

Sixteen adsorption centers on the surface and the minimum energy paths (MEPs) connecting them have been considered to extensively characterize the He- $\text{TiO}_2(110)$ interaction. The MEPs show that He atoms prefer to be located above the fivefold under-coordinated titanium atoms, in agreement with previous theoretical findings on the related Ar- and Xe- $\text{TiO}_2(110)$ systems [3,4]. Also in close agreement with these results, the least stable site is atop the bridging oxygen centers and a clear correlation exists between the optimized vertical adsorbate to substrate distance and the binding energy associated to the adsorption site. Similar to rare-gas atomic physisorption on metals, the saddle points on the MEPs are found at hollow sites atop maximally coordinated centers. The binding energy and bond-length at the global minimum atop Ti(5f) sites are about 84 cm^{-1} and 3.2 Å , respectively, with the estimated lowest bound state energy ($\sim 8 \text{ meV}$) very close to the reported value in the He-MgO (110) system [2] ($\sim 10 \text{ meV}$).

Correlated wave-function-based calculations on neutral hydrogen-saturated clusters, mimicking the adsorbate above the Ti(5f) site on the surface, confirm generally the reliability of the periodic DFT-PBE results which, however, somewhat underestimate the long-range energy tails. Moreover, by enlarging the hydrogen-saturated model clusters, the key role played by nearby oxygen bridging and Ti(6f) centers to the Ti(5f) site in providing the global well-depth is demonstrated. Further SAPT(DFT) calculations show the major role of the dispersion term in providing an attractive interaction. Altogether, it is shown that preferential adsorption on Ti(5f) centers is not due to a much more attractive He-Ti(5f) interaction *per se* but to the fact that at this equilibrium configuration many minima of pair-wise interactions are better profited, highlighting a diatomic-in-surface “local view”. In fact, the strength and anisotropy of the helium-surface interaction is very sensitive to the structure of the surface. Since the $\text{TiO}_2(110)$ surface can restructure into different possible reconstructions under reducing and oxidizing conditions [10], it would be very interesting to extend the present study to these cases. This will lead to future work.

Correlation energies calculated with an embedded cluster approach are very close to those evaluated by using hydrogen-saturated model clusters, confirming also the reliability of the DFT-PBE results presented in this work. Further work will consider the building of an analytical PES to pertain helium mediated deposition simulations of metallic clusters.

Acknowledgments

This work is dedicated to Professor Gerardo Delgado-Barrio on the occasion of his 65th birthday. We warmly thank him for his contagious encouragement in holding together molecular physics

with traditional quantum chemistry. Our research was supported by the CSIC-CM, MICINN-CSIC, MICINN and CM Spanish Grant Nos. CCG08-CSIC/ESP-3680, PIE.2007501004, FIS2010-18132 and S2009-MAT-1467. We also acknowledge the support from the program CONSOLIDER-INGENIO 2010 under Grant CSD2009-00038 and the COST Action CM1002. N. F. A thanks a predoctoral JAE fellowship from the CSIC, and M. P. de. L. C acknowledges the Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle (MSME, UPEMLV) for an invited professor fellowship. The calculations were performed at the Cesga SuperComputer Center (Galicia) and the Computer Centers at the IFF (CSIC), the Centro Técnico de Informática (CTI, CSIC), the UPEMLV and the Centro de Supercomputación y Visualización de Madrid (CesVima, Ref. No. AB01101001).

References

- [1] U. Landman, G.G. Kleinman, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 206.
- [2] G. Benedek, G. Brusdeylins, V. Senz, J.G. Skofronick, J.P. Toennies, F. Traeger, R. Vollmer, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 125421.
- [3] J. Gomes, J.P. Ramalho, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 235421.
- [4] J. Gomes, J.P. Ramalho, F. Illas, *Surf. Sci.* 604 (2010) 428.
- [5] V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, England, 1993.
- [6] R. Matínez-Casado, B. Meyer, S. Miret-Artés, F. Traeger, C. Wöll, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 305006.
- [7] F. Ancilotto, M. Barranco, E.S. Hernández, M.J. Pi, *Low Temp. Phys.* 157 (2009) 174.
- [8] J.P. Toennies, A.F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2622.
- [9] V. Mozhayskiy, M.N. Slipchenko, V.K. Adamchuk, A.F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 094701.
- [10] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [11] T.L. Thomson, J.T. Yates Jr, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4428.
- [12] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338.
- [13] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [14] C. Da Silva, C. Stampfl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 066104.
- [15] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1463.
- [16] Q. Wu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 515.
- [17] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 073005.
- [18] H. Rydberg, B. Lundqvist, D. Langreth, M. Dion, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 6997.
- [19] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246401.
- [20] P.L. Silvestrelli, K. Benyahia, S. Grubisi, F. Ancilotto, F. Toigo, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 074702.
- [21] C. Pisani, L. Maschio, S. Cassasa, M. Halo, M. Schütz, D.J. Usvyat, *Comput. Chem.* 29 (2008) 2113.
- [22] S. Hirata, R. Podeszwa, M. Tobia, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 2581.
- [23] C. Müller, K. Hermansson, *Surf. Sci.* 606 (2009) 3329.
- [24] M.P. de Lara-Castells, A.O. Mitruschenkov, O. Roncero, J.L. Krause, *Israel J. Chem.* 45 (2005) 59.
- [25] U. Birkenheuer, P. Fulde, H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* 116 (2006) 398.
- [26] L. Hozoi, U. Birkenheuer, P. Fulde, A. Mitruschenkov, H. Stoll, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 085109.
- [27] V. Bezugly, M. Albrecht, U. Birkenheuer, *J. Phys.: Conf. Ser.* 117 (2008) 012006.
- [28] A. Stoyanova, L. Hozoi, P. Fulde, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 044119.
- [29] L. Hozoi, U. Birkenheuer, H. Stoll, P. Fulde, *New J. Phys.* 11 (2009) 023023.
- [30] L. Hozoi, P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 136405.
- [31] M.P. de Lara-Castells, A.O. Mitruschenkov, unpublished.
- [32] G. Hetzer, P. Pulay, H. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 290 (1998) 143.
- [33] R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 7017.
- [34] M.D. Bradke, R.A. Loomis, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7233.
- [35] A.J.C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 8505 (2010) 114.
- [36] R.M. Balabin, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 231101.
- [37] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [38] K.S. Kim, P. Tarakeshwar, J.Y. Lee, *Chem. Rev.* 100 (2000) 4145.
- [39] M. Gutowski, van J.G.C.M. Duijneveldt-van der Rijdt, J.H. van Lenthe, F.B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* 98 (1992) 4728.
- [40] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 2975.
- [41] van T. Mourik, A.K. Wilson, T.H. Dunning Jr., *Mol. Phys.* 96 (1999) 529.
- [42] MOLPRO, version 2010.1, A package of ab initio programs designed by H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh et al., see <<http://www.molpro.net>>.
- [43] D.G. Truhlar, *J. Comput. Phys.* 10 (1972) 123.
- [44] R.A. Aziz, M.J. Slaman, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 8047.
- [45] I. Baccarelli, G. Delgado-Barrio, F.A. Gianturco, T. González-Lezana, S. Miret-Artés, P. Villarreal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4067.
- [46] J.P. Daudy, P. Claverie, J.P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chem.* 8 (1974) 1.
- [47] R.J. Gdanitz, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 5145.
- [48] M.P. de Lara-Castells, R.V. Krems, A.A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, *J. Chem. Phys.* 115 (2002) 10438.
- [49] K. Patkowski, W. Cencek, M. Jeziorska, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 7611.
- [50] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL09 User's Manual*, University of Torino, Torino, 2009.
- [51] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [52] W. Busayaporn, X. Torrelles, A. Wander, S. Tomić, A. Ernst, B. Montanari, N.M. Harrison, O. Bikondoa, I. Jourard, J. Zegenhagen, G. Cabailh, G. Thorston, L. Lindsay, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 153404.
- [53] J. Muscat, The phase stability, surface structure and defect chemistry of titanium dioxide from first principles techniques, Ph.D. Thesis. University of Manchester, Manchester, 1999.
- [54] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112.
- [55] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [56] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [57] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [58] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [59] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 5121.
- [60] M.P. de Lara-Castells, J.L. Krause, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4798.
- [61] M.P. de Lara-Castells, J.L. Krause, *Chem. Phys. Lett.* 354 (2002) 483.
- [62] D.S. Sorescu, J. Lee, W.A. Al-Saidi, K.D. Jordan, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 104707.
- [63] Z. Dohnálek, J. Kim, O. Bondarchuk, J.M. White, B.D. Kay, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6229.
- [64] F. Rittner, R. Fink, B. Boddenberg, V. Staemmler, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 4160.
- [65] B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* 94 (1994) 1887.
- [66] T. Bredow, *Int. J. Quantum Chem.* 75 (1999) 127.
- [67] M. Casarin, M. Maccato, A. Vittadini, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10745.
- [68] M. Casarin, M. Maccato, A.A. Vittadini, *App. Surf. Sci.* 142 (1999) 196.
- [69] S. Yongprapat, S. Therdthianwrong, C. Kritayakornupong, *Comput. Mat. Sci.* 44 (2008) 536.
- [70] T. Bredow, G. Pacchioni, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 417.
- [71] M.P. de Lara-Castells, A.A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 2182.

Helium mediated deposition: Modeling the He–TiO₂(110)-(1×1) interaction potential and application to the collision of a helium droplet from density functional calculations

Néstor F. Aguirre,¹ David Mateo,² Alexander O. Mitrushchenkov,³ Martí Pi,² and María Pilar de Lara-Castells^{1,a)}

¹*Instituto de Física Fundamental (C.S.I.C.), Serrano 123, E-28006 Madrid, Spain*

²*Departament ECM, Facultat de Física, and IN²UB, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain*

³*Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France*

(Received 2 January 2012; accepted 5 March 2012; published online 29 March 2012)

This paper is the first of a two-part series dealing with quantum-mechanical (density-functional-based) studies of helium-mediated deposition of catalytic species on the rutile TiO₂(110)-(1×1) surface. The interaction of helium with the TiO₂(110)-(1×1) surface is first evaluated using the Perdew-Burke-Ernzerhof functional at a numerical grid dense enough to build an analytical three-dimensional potential energy surface. Three (two prototype) potential models for the He-surface interaction in helium scattering calculations are analyzed to build the analytical potential energy surface: (1) the hard-corrugated-wall potential model; (2) the corrugated-Morse potential model; and (3) the three-dimensional Morse potential model. Different model potentials are then used to study the dynamics upon collision of a ⁴He₃₀₀ cluster with the TiO₂(110) surface at zero temperature within the framework of a time-dependent density-functional approach for the quantum fluid [D. Mateo, D. Jin, M. Barranco, and M. Pi, *J. Chem. Phys.* **134**, 044507 (2011)] and classical dynamics calculations. The laterally averaged density functional theory-based potential with an added long-range dispersion interaction term is further applied. At variance with classical dynamics calculations, showing helium droplet splashing out of the surface at impact, the time evolution of the macroscopic helium wavefunction predicts that the helium droplet spreads on the rutile surface and leads to the formation of a thin film above the substrate. This work thus provides a basis for simulating helium mediated deposition of metallic clusters embedded within helium nanodroplets. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.3698173>]

I. INTRODUCTION

The analysis of wetting and spreading properties of quantum fluids (e.g., helium or *para*-hydrogen films) adsorbed on different substrates has stimulated much experimental and theoretical work during the last years (see, for example, Refs. 1–4). Besides obtaining a better microscopic understanding of the fundamental physics upon collision of a quantum fluid with a surface, the fruitful application of helium nanodroplets to the soft-landing deposition of catalytic species (e.g., metallic nano-clusters) immersed within the drop on the surface of different substrates^{5–7} has provided a renewed impetus for further theoretical works.

Soft-landing (SL) techniques (see, e.g., Ref. 8 for a recent review) were already described in the seventies and proposed as a tool to prepare modified surfaces by Cooks and co-workers.⁹ Two decades later, the same group applied the method to achieve the intact deposition of mass-selected ionized species onto self-assembled mono-layer surfaces.¹⁰ Further studies showed that the method allows the intact deposition of complex ions such as peptides and proteins on

different substrates (see, e.g., Ref. 11). Nowadays, rapid development in the fields of nano-science and nano-technology has raised new challenges in the application of SL techniques as, for example, in the controlled synthesis and characterization of nano-structured metal/oxide catalysts.^{12–14} In fact, re-structuring of metallic nano-particles upon adsorption on the supported oxide (i.e., fragmenting and/or sintering after deposition) can alter their targeted size-dependent catalytic properties,¹⁵ making the development of SL techniques an important research goal.¹⁶ Recent experimental studies carried out by Vilesov and co-workers⁷ have shown that helium nanodroplets serve not only as a gentle matrix where metallic clusters tailored in size are formed but also as carriers to the surface of a substrate at very low landing energies (below 0.1 eV per atom⁷). The realization of SL conditions in which the embedded species sticks the surface, with a probability near unity,⁶ keeping its identity¹⁷ was indirectly proven by the similar size-distribution of the metallic clusters within the droplet and after deposition on the substrate, according to the images obtained by transmission electron microscopy.⁷

Despite these important recent progress on helium-mediated deposition techniques,^{6,7} little is known about the microscopic mechanism that renders the soft-landing of the

^{a)}E-mail: Pilar.deLara.Castells@csic.es.

embedded metal cluster possible. The evolution of the droplet carrier itself upon collision (i.e., with wetting, rebounding, spreading or splashing as possible outcomes) and characteristic time-scales play a crucial role in pre-conditioning the metallic cluster deposition process. This study is aimed at providing basic understanding on the collision of the helium droplet carrier with a surface, choosing a prototype metal-oxide as the substrate.

In recent years, a few first-principle molecular dynamics simulations on the soft-landing of metal clusters (e.g., Pd clusters) onto oxide surfaces have been carried out by, for example, Landman and co-workers (see, e.g., Ref. 18). These studies revealed that metal clusters retain their gas-phase structures at low impact energies of 0.1 eV per atom. In contrast with the nuclear dynamics of heavy metal atoms, a proper description of the helium droplet must consider its quantum nature, specially at the low droplet temperature in the experimental measurements.^{6,7} A time-dependent density-functional-theory (TDDFT) description of the helium droplet has proved to be an efficient, computationally feasible and robust approach to study different dynamical processes in helium droplets such as the photo-desorption of alkali atoms,¹⁹ or the evolution of electron-bubble states.²⁰ We apply this approach here to model the collision dynamics of a helium drop with a metal-oxide surface with the initial conditions chosen to resemble those described in the experimental setup.⁷

As a technological relevant system in photo-electronics and heterogeneous catalysis and photo-catalysis^{21–23} and a prototype metal-oxide substrate with well-characterized properties²¹ we have chosen the perfect rutile TiO₂ (110)-(1 × 1) surface. This selection is also motivated by the fact that nano-sized particles of noble metals adsorbed on TiO₂-based surfaces play a key role in improving the catalytic and photocatalytic properties of the substrate,²⁴ allowing the formation of new active sites and facilitating a more efficient separation and diffusion of photo-generated electron-hole pairs.²⁵

A prerequisite for these dynamical studies is the availability of a realistic potential energy surface (PES). By resorting to the pairwise approach, the global PES is expressed as a sum of N He–TiO₂ plus the He–He potential energy terms. Whereas the ground-state He–He interaction potential is well-characterized (see, e.g., Ref. 26 and references therein) we are aware of only one first-principle study on the He–TiO₂(110)-(1 × 1) interaction.²⁷ This recent study has shown that periodic calculations using the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional and an electronic basis set tailored to minimize the basis set superposition error, yield a short and medium-range interaction potential, as a function of the vertical height z above the most stable adsorption site, in very reasonable agreement with those obtained using correlated wavefunction-based methods and finite, hydrogen-terminated and embedded, model cluster approaches. In particular, the well-depth (84 cm^{−1}) and the equilibrium distance (3.2 Å) obtained through periodic PBE calculations underestimated by less than 2% and 5%, respectively, the values evaluated at local Möller–Plesset second order perturbation (LMP2) level on the largest hydrogen-terminated cluster considered (of stoichiometry Ti₉O₃₄H₃₂). Likewise, the correlation energies

calculated with a modified version²⁸ of the cluster-in-solid embedding technique²⁹ agreed with those obtained with a similar size hydrogen-terminated cluster within 10%, indicating the validity of the adopted hydrogen-saturated cluster models.²⁷ On the other hand, MP2 correlation energies calculated with the embedded cluster approach underestimated those evaluated using the more accurate coupled cluster theory through perturbative triples, CCSD(T), by less than 15%. Benchmark periodic MP2 calculations with the CRYSCOR code³⁰ on the He–MgO(100) interaction by Martinez-Casado *et al.*³¹ also revealed a good agreement between PBE and MP2 results for the well-depth (to within 0.3 meV). Similarly to the case of the He–TiO₂(110) interaction,²⁷ these results showed the inability of the PBE approach to describe the long-range dispersive interaction and then the proper $-1/z^3$ asymptotic behaviour. This arises from the well-known fundamental problem of local and semilocal DFT functionals to capture the correct $1/R^6$ dependence of the dispersion energy as a function of the distance R between the interacting fragments (see, e.g., for recent reviews Refs. 32 and 33).

Due to the lack of long-range dispersion correlation, the ability of the PBE approach to perform reasonably in weakly bound systems (e.g., water-metal interfaces³⁴) has been attributed to overbinding effects in the water-water interaction compensating for the missing dispersion contribution.^{35,36} Besides compensating effects, a localized molecular orbital energy decomposition analysis combined with symmetry adapted perturbation theory (SAPT) by Jordan and co-workers³⁷ disclosed the recovery of short-range dispersion effects (i.e, defined in the framework of SAPT) in DFT calculations of water clusters. Unraveling such effects in PBE calculations of the He–TiO₂ interaction would benefit from such decomposition studies by using model cluster approaches. Given the lack of any experimental study giving insight into the characteristics of the He–TiO₂(110)-(1 × 1) interaction or higher level *ab initio* calculations to compare with, we consider our periodic PBE approach as sensible for the calculation of the short- and medium-range region of the full, three-dimensional, He–TiO₂(110)-(1 × 1) PES. On the other hand, the exact form of the long-range tail is not expected to affect strongly the collision dynamics due to the high velocities of the helium nanodrop in the experimental measurements (about 200 m/s from Ref. 7). With the aim of assessing it, we also considered a model potential which includes a long-range correction term in the dynamics calculations. Moreover, additional calculations are presented by using the van der Waals density functional (vdW-DF) of Langreth and co-workers.³⁸

The periodic DFT calculations reported in Ref. 27 were restricted to the potential regions falling around the minimum energy path. We have performed additional calculations on a dense three-dimensional grid to provide the necessary data for the fitting of the global He-surface PES. Specifically, three models of increasing complexity have been chosen so that the adjustable parameters have a clear physical interpretation: (1) the hard-corrugated-wall (HCW) potential model; (2) the corrugated-Morse (CM) potential model; and (3) a three-dimensional Morse (3DM) potential model. The HCW and CM models are commonly used for first-principle simulations on the diffraction of atomic helium beams from

metal and metal-oxide surfaces (see., e.g., Ref. 39). Although such simulations are beyond the scope of our work, we also present the fitted parameters of these model potentials with the aim of providing some guidance on first-principle simulations of helium atom diffraction. The TDDFT simulation of the helium droplet dynamics in collisions with the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface has been carried out with a cluster composed by 300 helium atoms. Although this cluster size is much smaller than the average sizes formed through the experimental setup⁷ (i.e., nanodroplets with more than 10^6 He atoms), it is considered large enough to provide meaningful physical insight into the process and, at the same time, keeping the computational calculation feasible. Pioneering TDDFT simulations of ^4He nanodroplets interacting with (weakly) attractive alkali metal surfaces were carried out by Giacomazzi *et al.*¹ As far as we are aware, our work represents the first study considering the case of a metal-oxide surface. With a well-depth more than an order of magnitude larger than in the case of alkali metal surfaces (10 vs. 0.6 meV for a Cs surface from Ref. 40) the $\text{TiO}_2(110)$ surface can be considered as representative of a stronger adsorber.

Section II provides the details on the construction of the $\text{He@TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ potential energy surface, including the analysis of the different potential models, considering the inclusion of long-range dispersion corrections, and testing the validity of the pairwise additive approach in the case of two

He atoms interacting with the surface. A very brief outline of the TDDFT method and the analysis of its application to the collision dynamics of a $^4\text{He}_{300}$ cluster impinging the $\text{He-TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface are provided in Sec. III. The classical dynamics calculations are also presented in this section. The last section closes with a summary of the results and some final remarks. Additional details of our work are provided in the supplementary material.⁴¹

II. $\text{He@TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ POTENTIAL ENERGY SURFACE

The details of the computational setup have been presented in a previous study²⁷ so we give just a brief description here. The computations were performed with the CRYSTAL 09 code,⁴² employing the PBE form⁴³ of the generalized gradient approximation with an all-electron basis set and Bloch functions defined as linear combinations of atom-centered Gaussian-type functions. The basis set was specifically tailored to minimize the basis set superposition error.²⁷ The $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface was represented by the slab shown in Fig. 1. It consists of five molecular layers and a (3×1) surface unit cell (i.e., triple in the $[001]$ direction and single in the $[\bar{1}10]$ direction, see Fig. 1). The Brillouin-zone integrations were carried out with a Monkhorst-Pack grid⁴⁴ using a shrinking parameter $\text{IS} = 6$.⁴² Two helium atoms were

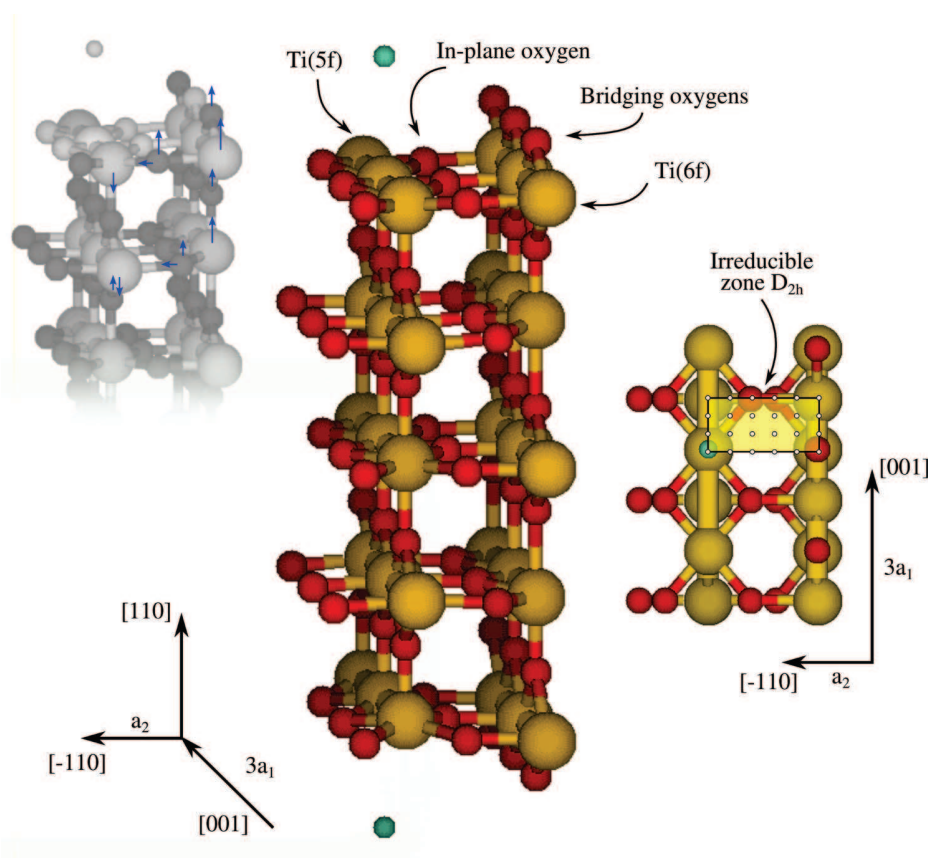


FIG. 1. Ball-and-stick representation of the 3×1 supercell slab model used to represent the rutile $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface. The highlighted area defines the irreducible zone if a D_{2h} symmetry is imposed for the first molecular layer. Titanium (oxygen) atoms are highlighted in yellow (red). Green color spheres denote the adsorbed He atoms. The lattice vectors and atomic displacements from bulk-terminated positions are also indicated.

then placed on both sides of the slab so that the symmetry is higher. Since the He–He interaction decays very rapidly at large distances, this is justified. The slab geometry was frozen to experimental-based atomic positions (see below). As also mentioned in Ref. 27, the frozen slab approach is justified by the fact that only minor surface ion displacements were observed upon helium physisorption (0.0013 \AA as much).

The surface exposes two types of titanium atoms, 5-fold coordinated Ti(5f) and 6-fold coordinated Ti(6f), and two types of oxygen atoms: 2-fold coordinated protruding O atoms (bridging oxygen) and 3-fold coordinated in-plane O atom (basal oxygen). The ideal bulk-terminated $\text{TiO}_2(110)$ surface, with lattice constants $a = b = 4.593 \text{ \AA}$ and $c = 2.985 \text{ \AA}$ from Ref. 45, has adjacent bridging oxygen rows separated by $a_1 = 6.495 \text{ \AA}$ and elevated by about 1.2 \AA with respect to the basal plane, and bridging oxygen atoms within the same row separated by $a_2 = 2.985 \text{ \AA}$, with a_1 and a_2 denoting the surface lattice constants. In the relaxed $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface, the atomic positions are considerably displaced as compared with ideal bulk-terminated positions. According to a very recent analysis of low-energy electron-diffraction and surface x-ray diffraction data obtained from the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface,⁴⁶ the Ti(5f) atoms beneath the basal plane by $0.11 \pm 0.01 \text{ \AA}$ whereas the bridging oxygen atoms experience a vertical displacement away from the bulk of $0.10 \pm 0.04 \text{ \AA}$ (see also Fig. 1). As a result, the bridging oxygen atoms protrude by $\sim 1.5 \text{ \AA}$ from the Ti(5f)-surface plane. The atomic positions within the slab were fixed to these experimental-based values.⁴⁶

The Cartesian coordinate axes were defined in such a way that x , y , and z correspond to the $[001]$, $[\bar{1}10]$, and $[110]$ crystallographic directions with the origin at the deepest atomic

site in the basal plane (the Ti(5f) site). The sampling of the three-dimensional $V(x, y, z)$ PES was obtained by choosing the helium lateral positions (x, y) on an equally spaced grid 4×6 within the asymmetric cell with $\Delta x = 0.50$ and $\Delta y = 0.65 \text{ \AA}$ as shown in Fig. 1. The z grid associated to each lateral position (x, y) was composed by an average of 20 unequally spaced points with a Δz spacing between 0.1 and 0.5 \AA . This z -grid was calibrated to ensure a smooth profile of the potential energy curves $V(z)$ obtained by cubic interpolation with a Δz spacing of 0.1 \AA .

Figure 2 shows contour plots of the PES for four different z values. As discussed in Ref. 27, the global minimum is located on top of the Ti(5f) site with an equilibrium He–Ti(5f) distance of 3.2 \AA and a well-depth of 83.6 cm^{-1} . On the other hand, the PES has a saddles (local minima) on top of the bridging oxygen atoms, at a vertical distance of about 4.7 \AA from the Ti(5f)-plane, the three-fold coordinated oxygen atoms, and the Ti(6f) sites. The equilibrium vertical distances of the interaction potentials upon adsorption of a helium atom on top of Ti(5f) and bridging oxygen sites differ by about 1.5 \AA . This is the same value obtained for the vertical distance between the Ti(5f) and the protruding oxygen atoms which is related to the surface corrugation along the $[\bar{1}10]$ direction. We adopt the term *potential corrugation* here as the energy difference ΔV between the potential at the atomic *hills* (located at the bridging oxygen sites) and the atomic *valleys* (defined as the locations of the Ti(5f) sites) on the basal plane. The z -dependence of the absolute value of ΔV on a logarithmic scale is depicted in the lower panel of Fig. 2. Both the potential contours and $\Delta V(z)$ show the so-called potential *anti-corrugation*. At large z distances, the minima are located at the protruding oxygen atoms, ΔV is negative, and the

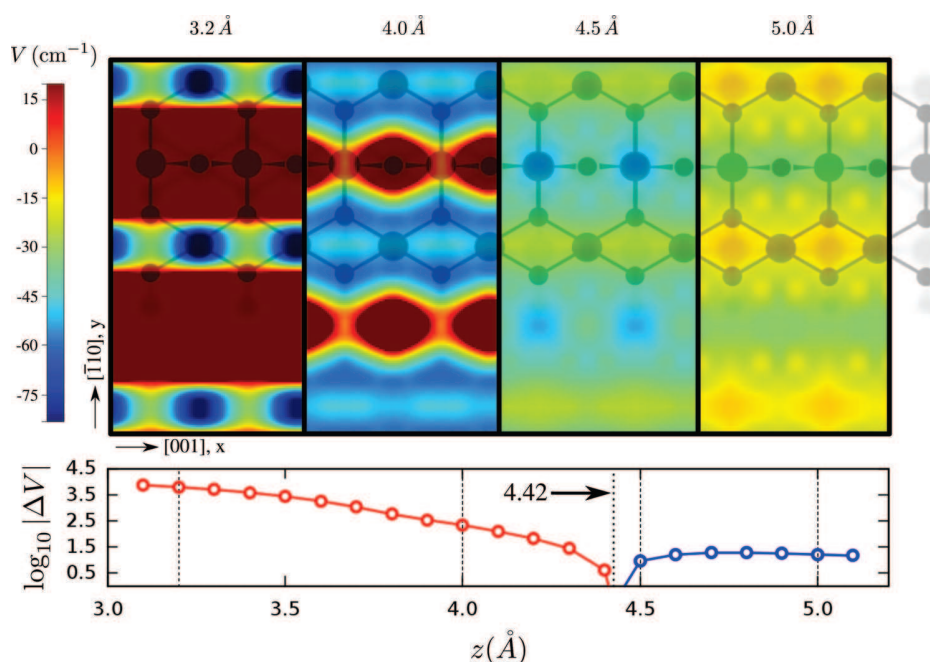


FIG. 2. Upper panel: Contour plots of the He- $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ potential energy surface for four different vertical distances between the helium atom and the surface, taking the position of the Ti(5f) atom as zero. The atoms exposed on the surface are shown to guide the eye. Lower panel: z -dependence associated to the absolute value of the energy difference ΔV between the potential interaction with a helium atom sitting on the bridging oxygen atom and located on top the Ti(5f) sites.

potential is thus anti-corrugated. At closer vertical distances, however, the opposite trend is observed and the potential becomes corrugated (minima at the Ti(5f) sites and a positive value of ΔV). In the asymptotic limit, ΔV is negligible (i.e., about -0.01 cm^{-1} at $z = 15 \text{ \AA}$). As the helium atom approaches the surface the (negative) value of ΔV increases (see the lower panel of Fig. 2). Then, at $z \sim 4.8 \text{ \AA}$, the ΔV value starts to decrease, becoming equal to zero at $z = 4.42 \text{ \AA}$ (see Fig. 2) and reverting its sign closely to the Ti(5f)-surface plane. This effect has been also found in the case of different rare-gas atoms interacting with metal surfaces (see., e.g., Ref. 47). The existence of a vertical atom-surface distance for which the potential corrugation equals to zero has suggested the existence of a *super-lubricity* state at some pressure value for sliding rare-gas mono-layers on metal surfaces.⁴⁷ All the calculated DFT-PBE energies are available on request from the authors.

A. Parameterization of the three-dimensional potential energy surface

As mentioned above, before deriving an analytical expression for the periodic PES $V(x, y, z)$, we tested commonly used functional forms for the He-surface interaction in analyzing He-atom scattering from metal and metal-oxide surfaces (see, e.g., Ref. 48).

1. The hard-corrugated-wall potential model

The hard-corrugated-wall (HWC) potential model is the simplest model using the eikonal approximation.⁴⁹ Very recently, it has been found to be a useful approximation in analyzing grazing scattering of atoms from the MgO(001) via the fast atom diffraction (FAD) technique.^{48,50} The analytical

expression of the helium-surface potential reads then as

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{if } z > \zeta(x, y) \\ \infty & \text{if } z \leq \zeta(x, y) \end{cases}, \quad (1)$$

where $\zeta(x, y)$ is the so-called corrugation (or shape) function (CF). This function reflects the electronic density contours built up by the TiO₂(110) surface atoms.⁵¹ The same model has been used to characterize the He–MgO interaction upon the analysis of diffraction patterns⁵² via the He atom scattering (HAS) technique.⁵³ It is usually considered as an acceptable approximation if the incident energy of the incoming helium atom is of the same order of magnitude or larger than the well-depth of the He-surface potential. Since typical HAS measurements use atomic beams of thermal energy (10–100 meV) while the FAD method handles projectile energies up to some KeV and the calculated He–TiO₂(110) potential exhibits a well-depth of about 10 meV at the global minimum, the HWC approximation could be (in principle) considered as an acceptable zero-order approximation to rationalize both HAS and FAD data.

The corrugation function can be estimated from the effective corrugation function (ECF), $\zeta(x, y; \epsilon)$. This function depends on the incidence energy ϵ of the helium atom. It can be calculated from the classical turning points of the repulsive part of the He–TiO₂ potential satisfying the following implicit equation,

$$V(x, y; \zeta(x, y; \epsilon)) = \epsilon. \quad (2)$$

In order to determine the effective corrugation functions, we have selected nine ϵ values in the range [10–700] cm^{-1} and the ECFs have been determined by inverse interpolation with cubic splines. Figure 3 displays contour plots of the equipotential surfaces (ECFs) with $\epsilon = 50$ (left panel) and 500 cm^{-1} (right panel). The computed ECFs are found to be virtually indistinguishable from each other.

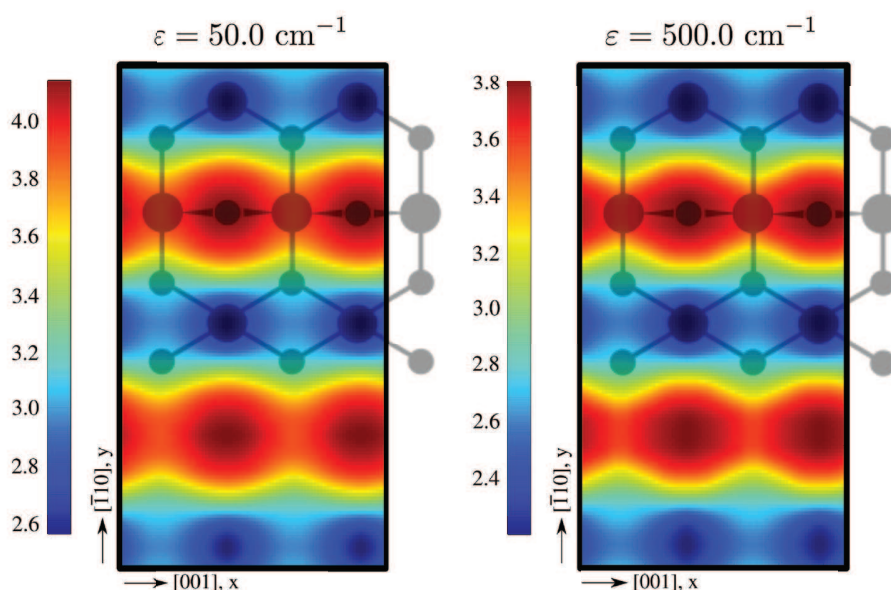


FIG. 3. Contour plots of the equipotential surfaces (effective corrugation functions) with energies $E = 50$ and 500 cm^{-1} . The reference geometry is located at the position of the Ti(5f) atom (center of the figure).

By accounting for the periodicity conditions, the effective corrugation functions can be expanded in a complex Fourier series as

$$\zeta(x, y; \epsilon) = \sum_{\mathbf{G}} \zeta_{\mathbf{G}}(\epsilon) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}}, \quad (3)$$

where the sum runs over all reciprocal two-dimensional lattice vectors defined as $\mathbf{G} = 2\pi(n/a_1, m/a_2)$, with a_1 and a_2 as the surface cell parameters (see above) and with $\mathbf{R} = (x, y)$ as a lattice vector defining a plane parallel to the surface. Hereafter the notation $\mathbf{G} = (n, m)$ will be used to index a reciprocal space vector for the sake of simplicity. Symmetry considerations allow to re-write Eq. (3) in a more compact form as

$$\zeta(x, y; \epsilon) = \sum_{(n,m)=(0,0)}^{(n_{\max}, m_{\max})} \zeta_{(n,m)}(\epsilon) \cos\left(\frac{2\pi n}{a_1} x\right) \cos\left(\frac{2\pi m}{a_2} y\right), \quad (4)$$

where the zero-order Fourier term $\zeta_{(0,0)}(\epsilon)$ represents the average of the z distances associated to the classical turning points of a He atom of energy ϵ (in the normal direction) scattering off the surface. This laterally averaged value decays monotonically as a function of ϵ (see the upper panel of Fig. S1, presented as supplementary material⁴¹). Following the model of Esbjerg and Nørskov,⁵¹ the He-surface interaction energy is considered to be proportional to the local electron density at the He atom location. The decreasing behavior of the $\zeta_{(0,0)}(\epsilon)$ function with respect to ϵ thus reflects the deeper penetration of higher energy helium atoms into the surface electronic-density profile. On the other hand, the first-order Fourier terms $\zeta_{(1,0)}$ and $\zeta_{(0,1)}$ can be interpreted as the half of the corrugation amplitudes along the [001] and $\bar{1}10$ directions, respectively. Higher-order terms ensure an accurate representation of the function.

The calculated effective corrugation functions were fitted to a discrete Fourier representation (Eq. (4)) by the nonlinear least square Levenberg-Marquart algorithm. Within the incidence energy range considered, the selection of $n_{\max} = 2$ and $m_{\max} = 3$ (i.e., a total of 12 Fourier terms) ensures maximum and mean square errors smaller than 0.01 and 0.03 Å, respectively. In fact, a very fast convergence rate with the number of \mathbf{G} terms was obtained. In contrast to $\zeta_{(0,0)}(\epsilon)$, the $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$ terms vary very little as a function of the atomic beam incident energy (see the lower panel of Fig. S1, presented as supplementary material⁴¹). Hence, it is sensible to use an averaged corrugation function. The values of the $\zeta_{\mathbf{G}}$ matrix elements are also provided as supplementary material.⁴¹ By averaging the effective corrugation functions over the considered range of incident energies, the calculated corrugation amplitudes along the main crystallographic directions are $\zeta_{(001)} = 0.090$ Å and $\zeta_{(\bar{1}10)} = 1.239$ Å. These values are of the same order of magnitude as the apparent corrugation measured through the scanning tunneling microscopy technique. For example, values of 0.14 (Ref. 54) and 1.2 Å (Ref. 55) have been reported for the corrugations in the [001] and $\bar{1}10$ directions, respectively.

2. The corrugated-Morse potential model

The description of bound-state resonances observed in HAS measurements makes necessary the consideration of an attractive potential well within the model for the He-surface interaction. The CM potential model, originally proposed by Armand and Manson,⁵⁶ uses the following explicit form for the He-surface potential:

$$V(\mathbf{R}, z) = D \left\{ \frac{1}{\nu_0} e^{-2\alpha[z - z_e - \zeta(\mathbf{R})]} - 2e^{-\alpha(z - z_e)} \right\}, \quad (5)$$

where D is the well-depth, α is the stiffness parameter, and ν_0 is the average of the first term over the surface unit cell \mathcal{A} of area S , $\nu_0 = \frac{1}{S} \int_{\mathcal{A}} e^{2\alpha\zeta(\mathbf{R})} d\mathbf{R}$. It is thus assumed that only the repulsive part of the potential is corrugated while the attractive part (second term) remains invariant under lateral displacements. This potential is assumed to support bound states agreeing with the experimentally determined absorption resonances.

By accounting for the $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface periodicity and additional spatial symmetry properties of the system, the He-surface potential can be expanded in a real Fourier series as

$$V(\mathbf{R}, z) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}}(z) \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}), \quad (6)$$

where the Fourier coefficients $V_{\mathbf{G}}(z)$ can be numerically calculated from

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \frac{1}{S} \int_{\mathcal{A}} V(\mathbf{R}, z) \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (7)$$

The Fourier coefficients of the interaction potential have a clear physical meaning, accounting for the coupling between the different diffraction channels. By inserting the analytical expression of $V(\mathbf{R}, z)$ from Eq. (5) into Eq. (6), explicit forms of the Fourier coefficients within the CM model are obtained

$$V_{\mathbf{G}}(z) = \begin{cases} D[e^{-2\alpha(z - z_e)} - 2e^{-\alpha(z - z_e)}] & \mathbf{G} = \mathbf{0}, \\ D\left(\frac{\nu_{\mathbf{G}}}{\nu_0}\right) e^{-2\alpha(z - z_e)} & \mathbf{G} \neq \mathbf{0}, \end{cases} \quad (8)$$

where the terms $\nu_{\mathbf{G}}$ are defined as

$$\nu_{\mathbf{G}} = \frac{1}{S} \int_{\mathcal{A}} e^{2\alpha\zeta(\mathbf{R})} \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (9)$$

Hence, within the CM potential model, non-diagonal Fourier coefficients $V_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}}(z)$ show a simple exponential form as a function of the vertical distance to the surface z while the $V_{\mathbf{G}=\mathbf{0}}(z)$ component has a one-dimensional Morse potential form. Typically, the non-diagonal Fourier coefficients are repulsive, increase rapidly as z decreases and their strengths decrease with $|\mathbf{G}|$.

For the sake of comparison, *numerical* Fourier coefficients $V_{\mathbf{G}}(z_k)$ have been obtained from Eq. (7) by first interpolating the calculated DFT energies on an equally spaced z -grid $\{z_k\}$ at a given lateral geometry (x, y) . The numerical details can be found in the supplementary material.⁴¹ The *numerical* coefficients are shown in Fig. 4. As clearly apparent from this figure, the *numerical* values $V_{(0,0)}$ (highlighted with black circles) fit very well with a Morse functional form

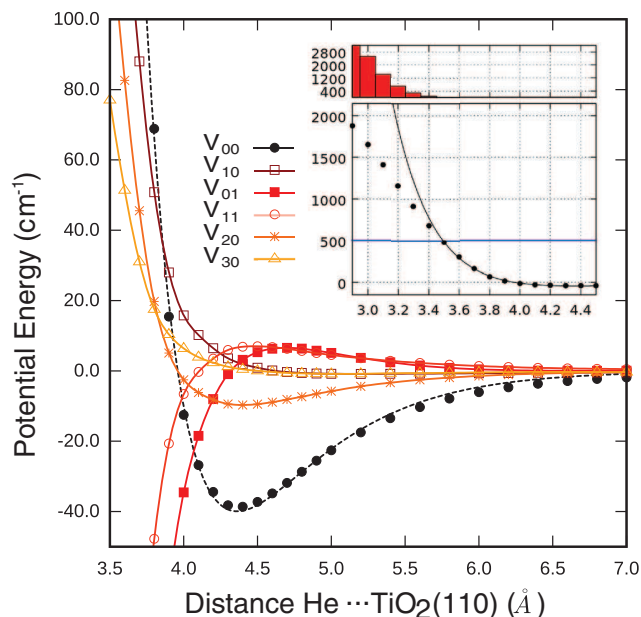


FIG. 4. Fourier coefficients of the interaction He–TiO₂(110)-(1×1) potential as a function of the vertical distance z from the surface (with $z = 0$ located at the surface Ti(5f) plane). The solid lines for non-diagonal coefficients $V_{\mathbf{G} \neq 0}$ are drawn with cubic splines. Inset panel: comparison between the V_{00} component obtained by fitting to a Morse potential (dashed line) and numerically (solid circles). The energy differences are shown in the upper (inset) panel.

(drawn with a black dashed line). Our fitting gives the values $D = 38.89 \pm 0.0021 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 1.675 \pm 0.017 \text{ Å}^{-1}$, and $r_e = 4.3643 \pm 0.0044 \text{ Å}$. As can be seen in the inset of Fig. 4, however, the fitted Morse potential energy curve departs from the *numerical* values at energies above 500 cm^{-1} . The *analytical* form of the corrugation function $\zeta(\mathbf{R})$ (see Sec. II A 1) can be inserted in Eq. (8) to get *analytical* expressions of the non-diagonal $V_{\mathbf{G} \neq 0}$ coefficients within the framework of the CM model. These coefficients are drawn along with the *numerical* values in the supplementary material (see Fig. S2 in Ref. 41). The *numerical* non-diagonal coefficients $V_{\mathbf{G} \neq 0}(z)$ depart noticeably from those obtained with the corrugated-Morse-potential model, specially the $\mathbf{G} = (n, m)$ components with n and/or m greater than 2. For example, as also apparent from Fig. 4, the *numerical* coefficient $V_{(0,3)}$ increases as z decreases whereas the opposite holds for the CM-based $V_{(0,3)}$ term (see Fig. S2 in Ref. 41). The CM-based Fourier series converges very rapidly so that the magnitude of the $V_{\mathbf{G}}$ coefficients with $|\mathbf{G}| > 3$ is very small. In contrast, the convergence rate of the *numerical* coefficients is extremely slow so that (in principle) a larger amount of diffraction channels to get convergence. As pointed out by Wolken,⁵⁷ however, the number of diffraction channels to be included is not only determined by the structure of the potential coupling matrix but also and more directly by the corrugation amplitude, which is rather large in our case. On the other hand, the CM model is not able to account for the fine details of the *numerical* coefficients. The potential *anti-corrugation* is only qualitatively reflected in the *numerical* $V_{(0,1)}$ and $V_{(1,1)}$ coefficients (see Fig. 4), they increase as the helium atom approaches the sur-

face, become equal to zero at $z = 4.32$ and 4.62 Å , respectively, and revert their signs closer to the surface. This feature, however, is lacking in the CM-based coefficients.

3. The three-dimensional Morse potential model

Finally, the DFT-PBE energies have been fitted to a three-dimensional Morse potential functional form

$$V(x, y, z) = D(x, y) \times \{e^{-\alpha(x, y)[z - z_e(x, y)]} - 2e^{-2\alpha(x, y)[z - z_e(x, y)]}\},$$

where all the Morse parameters are periodic functions with the symmetry of the underlying TiO₂(110)-(1×1) lattice. At variance with the CM potential model, this functional form accounts for the lateral modulation of the equilibrium distance z_e and the well-depth D_e induced by the strong structural corrugation of the TiO₂(110) surface. The detailed fitting procedure is provided in the supplementary material.⁴¹ Briefly, the DFT-PBE energies obtained at a given lateral position (x, y) are fitted to a z -dependence Morse potential. The continuity of the He-surface potential interaction along the z variable for each (x, y) is obviously ensured, but not the reciprocal. The functions $D(x, y)$, $\alpha(x, y)$, and $z_e(x, y)$ functions are shown in the left-hand panels of Fig. 5. It can be seen that these functions may not be smooth enough. For example, the function $\alpha(x, y)$ displays two shoulders at the neighborhoods of the bridging oxygen atoms while the function $D(x, y)$ has a small roughness around the Ti(5f) site. These small oscillations arise from the imprecision of the electronic structure calculation itself and are therefore a numerical artifact that could affect further dynamical calculations. As described in the supplementary material,⁴¹ these functions were further Fourier expanded so that an analytical functional for the final He-surface PES was obtained

$$P(x, y) = \sum_{n=0}^2 \sum_{m=0}^3 P_{\mathbf{G}} \cos\left(\frac{2\pi n}{a_1} x\right) \cos\left(\frac{2\pi m}{a_2} y\right)$$

with $P \equiv D, \alpha, z_e$. As clearly apparent in the right-hand panels of Fig. 5, this procedure gives functional Morse parameters exhibiting smooth and completely regular profiles.

The robustness of the 3DM functional form was also tested by calculating the Fourier coefficients of the potential as a function of z , having an analytical expression within this model. As can be seen in Fig. S3 from Ref. 41, the 3DM Fourier coefficients keeps the same sign as the *numerical* Fourier coefficients along the z variable. This is in contrast with the CM potential model which inverts the sign of some Fourier coefficients. Also at variance with the CM coefficients, the special profile of the $V_{(0,1)}$ and $V_{(1,1)}$ terms, reflecting somehow the potential *anti-corrugation*, is preserved through the fitting to the 3DM potential model. On the other hand, the 3DM functional form attains an important advantage over the *numerical* representation: the strength of the Fourier coefficients decreases rapidly with $|\mathbf{G}|$. For example, the value of the $V_{(3,3)}$ term is already negligible.

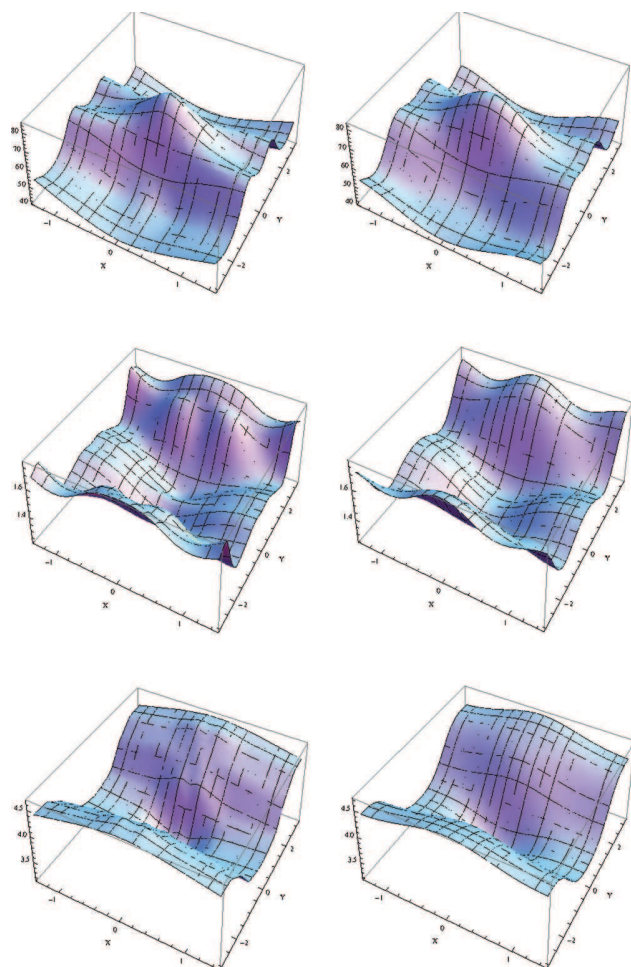


FIG. 5. Fittings of the Morse potential parameters $D(x, y)$ (upper panels), $\alpha(x, y)$ (center panels), and $r_e(x, y)$ (lower panels). Left-hand panels: parameters obtained after fitting to a Morse potential of the DFT energies at each lateral location (x, y) . Right-hand panels: “analytical” parameters which have been calculated by applying least-square minimization to the calculation of the Fourier expansion coefficients.

B. On the long-range dispersive interaction and the pairwise approximation

As mentioned in the Introduction, local and semi-local DFT functionals such as PBE neglect long-range dispersive interaction contribution. By using both Grimme’s scheme (e.g., the so-called DFT-D2 (Ref. 58)), in which damped $-C_6/R_6$ corrections are included, and the first principles van der Waals density functional (termed vdW-DF) approach³⁸ incorporating non-local correlation, the long-range dispersive interaction can be accounted for in DFT calculations. The PBE-D2 approach was previously tested for the He–TiO₂ interaction by using a small model cluster of stoichiometry (TiO₂)(H₂O)₃ in Ref. 27. The PBE-D2 binding energy overestimated the energy obtained at CCSD level by a factor of ~ 3.5 . A similar factor (~ 4) is found by comparing the energies obtained at PBE and PBE-D2 levels, using the periodic approach presented here. Some preliminary calculations using the original formulation of the vdW-DF approach³⁸ (i.e., using the revPBE (Ref. 59) functional for the exchange energy) are presented as supplementary material.⁴¹ These ad-

ditional revPBE-vdW calculations were carried out by using the projector-augmented wave method implemented in the VASP code.^{60,61} Specifically, the revPBE-vdW interaction potential as a function of the vertical height z above the Ti(5f) site was calculated and compared with that obtained either at the LMP2 level on a model cluster of stoichiometry (TiO₂)₉(H₂O)₁₆,²⁷ or using the periodic PBE approach. The revPBE-vdW well-depth differs by less than 15% from PBE and LMP2 values, while the revPBE-vdW (PBE) equilibrium distance is about 0.15 Å larger (shorter) than its LMP2 counterpart. The overestimation (underestimation) of the adsorbate-surface distance (the binding energy) by revPBE-vdW is in line with a recent analysis on the application of vdW-DFs to solids⁶² (to H-bonded duplexes⁶³).

Even better potentials could probably be obtained by following the procedure of Michaelides and co-workers to design modified vdW-DFs as in Ref. 62. Concerning DFT-D flavors, DFs “mimicking” closely the short-range Hartree-Fock repulsive behaviour, such as revPBE, have been found to perform better in DF+D constructions than pure PBE on weakly hydrogen-bound systems (see, e.g., Refs. 32 and 64). Another idea that has been put forward by Pernal *et al.*⁶⁵ consists in using dispersionless DFs on top of which “+D” corrections can be surely added. As mentioned in the Introduction, localized molecular orbital energy decompositions and SAPT calculations, such as those carried out by Jordan and co-workers,³⁷ using a small cluster as a model system of the He–TiO₂ interaction (see above), can also be useful. Work in these directions is currently in progress.

In this work, the laterally averaged potential (LAP), $V_{G=0}(z)$, was slightly modified to account for the correct $-1/z^3$ scaling by adding the term $-f(z; z_0, a)(\frac{C_3}{z^3})$, where the expression of the damping function reads

$$f(z; z_0, a) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{z - z_0}{a} \right] \right\}. \quad (10)$$

It should be noted that the same LAP is obtained from the CM and the 3DM models. The correction would start affecting the LAP from approximately $z \geq z_0 - 2a$. The values of the z_0 and a parameters were fixed to 6.0 and 0.5 Å, respectively. They were selected so that the minimum region of the potential is kept almost unaltered and the continuity of the functions $V_{G=0}(z)$, $V'_{G=0}(z)$ (first-derivative), and $V''_{G=0}(z)$ (second derivative) is ensured. As mentioned in the Introduction, the pragmatic justification for the former condition is that the model cluster LMP2 calculations provided a shaft region agreeing very well with that obtained with the periodic DFT-PBE approach.

Concerning the C_3 prefactor, we adopted the approach described by Johnson and Hinde in Ref. 66 where it was applied to the He–MgO(100) interaction to obtain an effective C_3 coefficient. Within this framework, the He–TiO₂(110) interaction is modeled as a sum of pairwise additive He–Ti and He–O attractive interactions with a Lennard-Jones $-C_{6,X}/R^6$ form, with $X = \text{Ti}$ or O , allowing to get an analytical expression of the C_3 coefficient as a function of the $C_{6,X}$ terms. By using the Slater-Kirkwood formula, these terms are expressed as a function of the static polarizabilities for He (Ref. 67) and for the Ti⁴⁺ and O^{2−} ions in TiO₂,⁶⁸ and

the effective number of valence electrons.⁶⁷ We obtained the values $C_{6,\text{Ti}} = 1.798$ a.u. and $C_{6,\text{O}} = 11.470$ a.u., and an effective He–TiO₂(110) coefficient (referred to as C_3^{LJ}) of 245.809 meV Å³. It is stressed that a similar value is obtained with the $C_{6,x}$ coefficients within the DFT-D2 ansatz of Grimme⁵⁸ (241.794 meV Å³). These values are almost a factor of six larger than the prefactor obtained from fitting the DFT-PBE results above ($C_3^{\text{fit}} = 38.988$ meV Å³). This prefactor C_3^{fit} remained practically unaltered with the lateral position (x, y). As mentioned in Refs. 66 and 67, the actual value is expected to be smaller than the prefactor C_3^{LJ} because of surface dielectric screening effects in successively deeper layers. Since DFT-PBE neglects long-range correlation (i.e., C_3^{fit} is just an adjustable parameter), it can be expected that the actual value might lie between the values of C_3^{fit} and C_3^{LJ} . The number and energies of the bound states supported by the LAP potential are very sensitive to the value of the prefactor. These are presented as supplementary material.⁴¹ Therefore, direct experimental information on selective absorption resonances, as already reported for the He–MgO(001) case,⁶⁹ would be very useful in assessing the reliability of the corrected LAP. In order to assess the role of the long-range dispersive term, dynamics calculations were carried out by using both the pure LAP and the corrected LAP with the damped $-C_3^{\text{LJ}}/z^3$ term (referred to as LAP+ C_3^{LJ}).

Before closing this section, we would also like to mention that the adequacy of the pairwise additive approximation was tested on the He₂–TiO₂(110)-(1×1) case. The results are presented as supplementary material.⁴¹ Briefly outlined, relative errors within the effective range of interatomic He–He distances in liquid helium are found to be lower than 8%. However, the quantitative accuracy deteriorates rapidly beyond this regime.

III. COLLISION OF A HELIUM DROPLET WITH THE TiO₂(110)-(1×1) SURFACE

The dynamical evolution of a helium nanodrop on the surface was followed by performing TDDFT calculations.²⁰ This is a general algorithm for solving a three-dimensional time-dependent Schrödinger-like equation for the effective helium wave-function. This TDDFT method relies on a DFT approach differing largely from the DFT-PBE approach applied to the electronic structure problem. While the latter is used within the Kohn-Sham formulation of DFT (Ref. 55), the former is an orbital-free method in which the kinetic energy is calculated by a functional of the density alone. Also, the density functional applied to the helium motion was designed to reproduce bulk experimental properties of liquid ⁴He (Ref. 70) while the PBE functional⁴³ was constructed to satisfy different physical constraints as having the correct free-electron gas limit. The details of the TDDFT approach has been provided elsewhere (see, e.g., Ref. 20) so that only a brief outline is provided here.

A. Outline of the method and computational setup

Within the DF approach, the energy of a helium nanodrop composed by 300 ⁴He atoms at zero temperature is first

written as a function of the effective helium wave-function $\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}$:

$$E[\Psi] = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \int d\mathbf{r} |\nabla\Psi|^2 + \int d\mathbf{r} \mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(\mathbf{r}),$$

where the $\mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]$ term denotes the helium-helium potential energy density accounting for mean-field and short-range correlation effects, and $V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(\mathbf{r})$ represents the external He–TiO₂ potential acting on the helium drop. For this work we have chosen the finite-range Orsay-Trento density functional.⁷⁰ This functional is designed omitting the term mimicking the black-flow effects (i.e., elementary excitations within superfluid ⁴He). Previous studies⁷¹ have shown that the incorporation of this term have minor effects in the dynamical evolution and a high computational cost. The explicit functional form of $\mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]$ is given in Ref. 70, and can be written (in abbreviated form) as

$$\mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') V_{\text{He-He}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \int d\mathbf{r} \mathcal{E}_c(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{2} m_{\text{He}} |\mathbf{v}(\mathbf{r})|^2,$$

where $V_{\text{He-He}}$ is the He–He interaction potential screened at short distances. The last two terms account for short-range correlation effects arising from the hard-core of the He–He potential, and the hydrodynamic current, respectively. By minimizing $E[\Psi]$ with respect to variations of the effective wave-function $\Psi(\mathbf{r})$ one obtains the ground-state wave-function $\Psi_0(\mathbf{r})$, fulfilling

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \Delta \Psi_0 + \left\{ \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2} \right\} \Psi_0 = \mu \Psi_0, \quad (11)$$

where μ is the helium chemical potential that ensures the conservation of the number of helium atoms. On the other hand, the dynamical evolution of the helium nanodrop evolves according to the time-dependent equation,

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \times \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \Delta + \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(\mathbf{r}) \right\} \times \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (12)$$

The differential operators are discretized using 13-point finite-difference formula (although 25-point formula was seldom employed to test the quality of the solution). The time-dependent Schrödinger-type equation is solved numerically with Hamming's method of order five⁷² while a fourth order Runge-Kutta scheme is used for the first four iterations. Unitarity of the evolution is ensured by using a time step Δt of 2×10^{-4} ps. We work in three-dimensional Cartesian coordinates that allow to exploit fast Fourier transformation techniques^{73,74} in the calculation of the convolution integrals entering the definition of the effective He–He potential.⁷⁰ The simulation is performed using $256 \times 256 \times 128$ grid for the FFT. The integration steps have been selected so that the dimension of the 3D box is $200 \times 200 \times 60$ Å³ ($\Delta x = \Delta y = 0.781$ Å, $\Delta z = 0.469$ Å). These values are chosen so that

one has a large enough space in the xy -plane for the drop to expand through the surface. We chose a dense z mesh which is capable of accommodating the short-wavelength density oscillations associated with high-momentum components of the incoming droplet.

The wave-function is damped upon reaching the box boundaries to avoid its artificial reflection. We employed the damping procedure described in Ref. 20 but with the damping-free region as a cylinder plus a plane parallel to the surface instead of a sphere. In practice, the time-dependent Schrödinger-type equation governing the evolution of the wave-packet is modified as

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{(t + \Lambda(\mathbf{r}))}{\hbar} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \Delta + \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{He-He}}[\rho]}{\partial \rho} \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) - \frac{t}{\hbar} \left\{ V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t),$$

where the damping function $\Lambda(\mathbf{r})$ can be expressed in cylindrical coordinates ($\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ and z) as

$$\Lambda(\rho, z) = \sum_{s=\rho, z} \Lambda_0 \left[1 + \tanh \left(\frac{s - s_0}{a} \right) \right], \quad (13)$$

where $z = 0$ is the position of the TiO_2 surface, $x = y = 0$ being the line connecting it with the helium droplet center of mass. The dimensionless parameter Λ_0 is fixed to 2.5, and the values of ρ_0 , z_0 , and a are set to 90, 57.4, and 5 Å, respectively. The wave-packet is thus absorption-free in a cylinder of radius $\rho < \rho_0 - 2a$ and height $z < z_0 - 2a$.

We have used the laterally averaged He– $\text{TiO}_2(110)$ – (1×1) potential, depending only on the z height above the surface $V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}(z)$, with and without the damped $-C_3^{\text{LJ}}/z^3$ term (see Sec. II). This is the most sensible choice compatible with the hydrodynamical description of He and the phenomenological treatment of the He–He correlations in the functional. The short-range correlations are taken into account in by means of the coarse-grained density, an averaged density over a sphere of radius $h = 2.19$ Å. In this procedure one is assuming that the energy functional does not depend on the details of the structure at lengths scales smaller than h , as this structure will be smoothed out by correlations. The surface corrugation was taking into account, however, in classical dynamics calculations by using the 3DM potential model (see Sec. III C).

B. Evolution of the helium density profiles

The initial helium wave-function can be written as

$$\Psi(\mathbf{r}, t = 0) = \Psi_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}, \quad (14)$$

with $\rho_0(\mathbf{r})$ as the helium density obtained by minimizing the energy without the adsorbing He– TiO_2 potential (Eq. (11) without the term $V_{\text{ext}}^{\text{He-TiO}_2}$). We have added a boost $\mathbf{k}_0 = -1.26 \hat{e}_z \text{ Å}^{-1}$ in order to provide the helium nanodrop with a collective initial velocity towards the surface plane of 200 m/s, according with the experimental setup.⁷ The dynamical simulation starts by placing the helium droplet mass center at 27.4 Å from the surface.

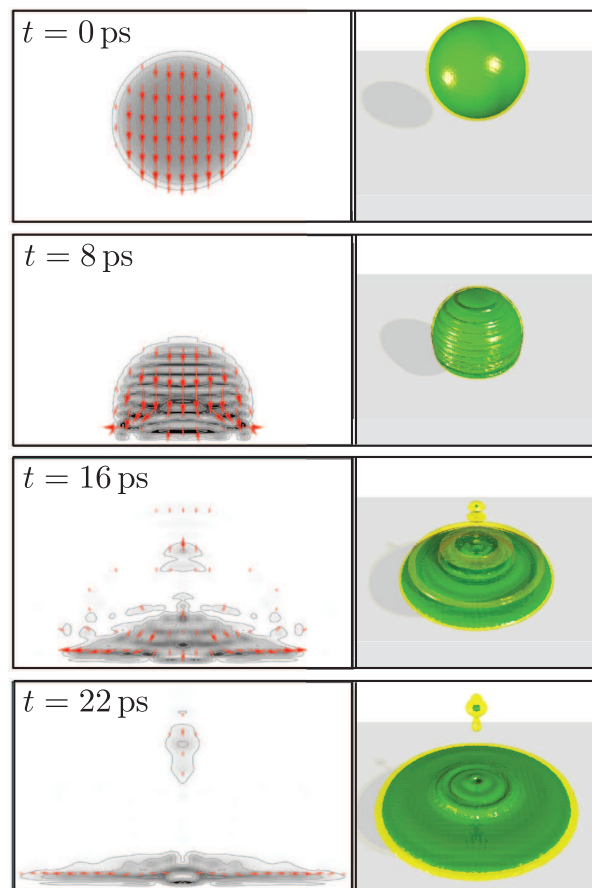


FIG. 6. Snapshots showing the dynamical evolution of the helium density profiles associated to a $^4\text{He}_{300}$ drop at impact with the $\text{TiO}_2(110)$ – (1×1) surface. The display frames are $80 \times 50 \text{ Å}^2$. The $\text{TiO}_2(110)$ surface is located at 2.4 Å from the bottom edge of the box. Left-hand panel: 2D contours of the helium density profiles. Red arrows indicate the current field with a size proportional to the current intensity at a local point. The panels correspond to times $t = 0, 8, 16$, and 22 ps. The clearer the color, the higher the helium density. Right-hand panel: iso-probability helium density surfaces. See also the TDDFT movie presented as supplementary material.⁴¹

Figure 6 shows the evolution of the helium density profile of the ^4He droplet during the first 22 ps. The spreading of the helium droplet at impact can be followed from the sequence of snapshots in this figure. The distortion of the drop due to the interaction with the TiO_2 surface is already apparent at $t = 8$ ps, when a pressure density wave starts to propagate due to the compression of the helium drop. A feature worth mentioning is that although the pressure density wave is propagating backwards from the surface along the symmetry axis z , the direction of the local current field (indicated by arrows in the left-hand panels of Fig. 6) is almost always pointing towards the surface. The density waves that are travelling up through the droplet, while the current field is going down are associated to phononic excitations of the helium droplet. The spreading starts at about 10 ps, with the mean square radius of the droplet growing linearly in time.⁴¹ At about $t = 16$ ps, fractions of the total density are expelled backwards from the helium droplet. Then at $t = 22$ ps, the drop continues expanding along the (x, y) plane. The simulation was necessarily finished when the droplet reached the edges of the

simulation box. The value of the sticking probability converged to 0.7 and the velocity in the spreading was estimated to be 137.8 m/s (see Sec. S7 in the supplementary material⁴¹). Therefore, the droplet losses about 90 particles due to the impact with the surface. We also stress that minor differences were observed when the $-C_3^L/z^3$ long-range term was included⁴¹ so that the calculated velocity of spreading was the same within numerical accuracy.

Let us now compare our results with those obtained by considering weakly attractive surfaces.¹ In contrast with weak adsorbers such as the Cs surface¹ (it is not wet by ^4He at very low temperatures), our TDDFT results show that the rutile surface is a rather strong adsorber. Not only ^4He wets the surface at $T = 0$ but also density peaks with $\rho = 0.08 \text{ \AA}^{-3}$ (i.e., a value which is close to the helium solidification point⁷⁵) are found for the equilibrium configuration of a helium slab deposited on top of the surface. However, some similarities were found with the equilibrium density profiles reported for the Cs surface in Ref. 1 such as the formation of a thin precursor layer separated by a quasi-node from the layer with the highest density, and a quasi-linear scaling dependence of the mean square radius of the droplet as a function of time in the earlier stage of the spreading process. The velocity of spreading is, however, much larger in our case (138 vs. 50 m/s from Ref. 1) due to both the stronger attraction exerted by the $\text{TiO}_2(110)$ surface and the high velocity of the incoming droplet.

Finally, it should be stressed that the spreading process, which is characterized by a plastic deformation of the incoming species,¹⁷ differs from the soft-landing case, in which collision induced deformations are elastic.¹⁷ However, it is also worth-mentioning that the spreading of the helium droplet upon impact is consistent with the “intact” soft-landing deposition of an embedded species. The discussion on how the helium carrier spreading affects the deposition of a catalytic species, formed inside the droplet, has been left for a forthcoming paper. It is also recalled that the chosen Orsay-Trento density functional describes helium properties at $T = 0$. Therefore, a zero temperature of both the helium droplet and the surface is assumed. In the experimental setup,⁶ the produced helium droplets cools very rapidly, reaching a temperature (0.37 K) below the superfluid transition temperature (2.17 K). On the other hand, substrate samples at room temperature (about 300 K) are employed.⁷ Finite-temperature (phonon-mediated) surface effects are not expected to affect the dynamical process described here too much because these effects typically develop on the time scale of nanoseconds (i.e., much longer than the spreading process). However, these effects would ultimately lead to the helium droplet evaporation during the thermalization process with the surface.

C. TDDFT vs. classical dynamics

For the sake of comparison, we also performed classical trajectory (CT) calculations. The analytical He–He potential derived by Aziz and Slaman⁷⁶ was employed to account for the He–He interaction. A recent study using full-configuration-interaction (FCI) calculations with increasing basis set sizes on the helium dimer²⁷ showed the convergence

trend of FCI results (i.e., energy and wave-function of the bound state) to those obtained with the Aziz-Slaman potential. Concerning the He– TiO_2 interaction, we used the LAP, the LAP with the damped $-C_3^L/z^3$ term (referred to as LAP+ C_3^L), and the 3DM potential models.

The density of the isolated $^4\text{He}_{300}$ cluster obtained with the DFT approach at $T = 0$ was sampled by using the random walk Metropolis algorithm. To avoid the cluster disintegration, we imposed a minimal distance of 3 Å between each helium atom pair. Newton’s equations of motion were solved through numeric integration by using the velocity Verlet algorithm⁷⁷ with a time step of 0.005 ps. In this way, the conservation of energy was better than 1 in 10^7 . Alternative methods for classical dynamics propagations as Beeman’s algorithm were proved, providing an almost identical picture. The chosen Verlet algorithm was found to be faster in our case.

The CT calculation started by assigning zero initial velocities to the helium atoms within the cluster. Next, a thermalization run of 20 ps at 0.1 K was carried out by using the Berendsen thermostat⁷⁸ with a time step of 0.04 ps.⁷⁸ This was followed by a simulation run of 600 ps without temperature control to ensure that the cluster is stable. The cluster center-of-mass was then placed at 25 Å from the $\text{TiO}_2(110)$ surface and the helium atoms were provided with an initial velocity directed perpendicular to the surface, corresponding to the droplet collective velocity of 200 m/s in the experiment.⁷ With this setup, we obtained the snapshots displayed in Fig. 7. They correspond to one classical trajectory from the 88 trajectories considered⁴¹ and the LAP model.

All our CT calculations show the helium droplet evaporation after the collision, with a sticking probability below 3%. By comparing the results obtained with the LAP and the LAP+ C_3^L models (see Figs. S8 and S9 in Ref. 41), the minor influence of the long-range correction is apparent so that the lateral (z -dependent) distributions are practically coincident. On the other hand, when the corrugation of the potential is considered through the 3DM model, the droplet evaporation process becomes faster. At $t = 20$ ps (i.e., after the impact), the fraction of evaporated He atoms is about 10% larger in the 3DM case. This minor difference could be rationalized by the presence of more steeply repulsive potential regions (i.e., where the protruding oxygen atoms are located) when the droplet is expanded along the (xy) plane (see also the snapshot at $t = 16$ ps in Fig. 7). The fraction of evaporated He atoms scales as $1/t^3$ and its asymptotic value is above 0.97, whatever the potential model be. Overall, our CT calculations indicate that the collision dynamics is mainly governed by the repulsive part of the He– TiO_2 PES.

Let us see how these results compare with those obtained with the TDDFT method. As can be seen by contrasting Figs. 6 and 7, the snapshots reveal a similar global picture up to $t = 16$ ps: the compression (extension) of the cluster along the symmetry z axis (xy plane) arising from the attraction with the $\text{TiO}_2(110)$ surface. At very close distances to the surface, however, the picture changes very significantly (snapshots at $t = 22$ ps): while the TDDFT method discloses the spreading of the helium droplet, forming a thin film above the substrate with a relatively low fraction ($\sim 30\%$) expelled backwards,

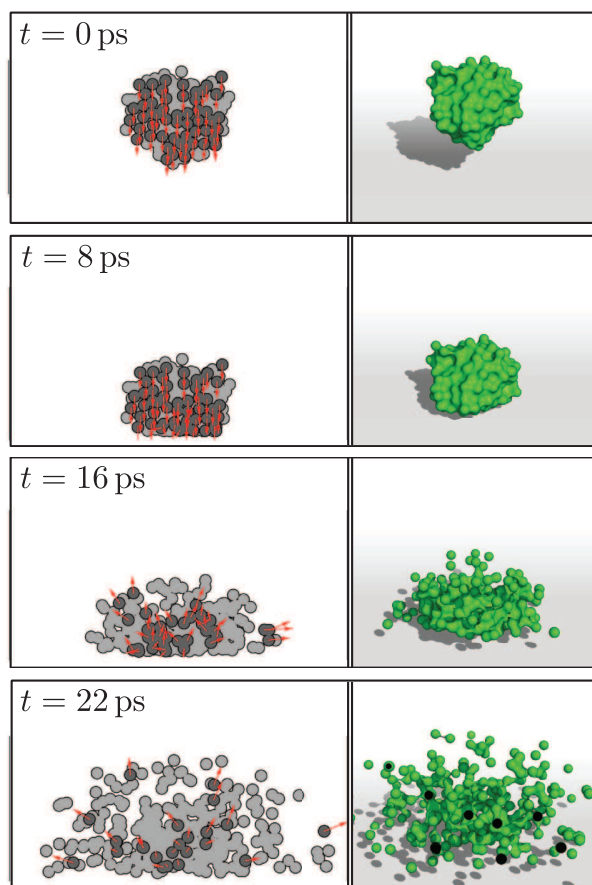


FIG. 7. Snapshots showing the classical dynamics evolution of a ${}^4\text{He}_{300}$ cluster at impact with the $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ surface. The $\text{TiO}_2(110)$ surface is located at 25 \AA from the helium cluster center-of-mass where the origin of the reference system is located. The panels correspond to times $t = 0, 8, 16$, and 22 ps . Red arrows indicate the velocity vector of the helium atoms with $-1.5 < z < 1.5\text{ \AA}$ (those marked with dark-gray colored spheres). The spherical helium atom surfaces with van der Waals radii were added to facilitate the visualization. See also the MD movie presented as supplementary material.⁴¹

CT calculations predict the splashing of the droplet and evaporation of the helium atoms at impact. Once again, this result highlights that the collision process, at the high velocity of the droplet in the experimental measurements, is very sensitive to the repulsive region of the He– TiO_2 interaction: the short-range He–He correlations, which are phenomenologically accounted for within the TDDFT method, play a crucial role in keeping the helium atoms together during the impact with the substrate (i.e., “surviving” to the repulsive part of the He-surface interaction). As mentioned above, our dynamics calculations have been accomplished assuming a (rigid) surface at $T = 0$. Molecular dynamics simulations considering a thermal vibrating surface could result in a larger degree of spreading of the helium droplet than that obtained from our CT calculations.

IV. SUMMARY AND CONCLUDING REMARKS

As a first step towards a microscopic description of helium droplet mediated deposition of catalytic species on sur-

faces, we studied the collision of a helium droplet with the $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ surface where the He-surface interaction was computed from first principles. Based on a previous study,²⁷ we adopted a periodic DFT-PBE approach to perform the electronic structure calculations on a three-dimensional grid. Consistently, a time-dependent DFT approach, which was previously developed and proved to study different dynamical process in helium droplets,²⁰ has been chosen to describe the helium nuclear motion.

The first part of this work has been devoted to providing and analyzing analytical functional forms for the He– $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ PES by fitting the calculated DFT-PBE interaction energies. Being aware of the necessity (and lacking) of this analytical PES both to carry out model calculations of helium atom diffraction and to interpret the corresponding experimental patterns, we analyzed two model He-surface potentials used in this context: the HCW and the CM potential models. Whereas the results obtained with the HCW potential model are useful in providing the structural corrugation of the surface, no information on selective-adsorption resonances can be obtained. On the other hand, the well region of the laterally averaged He-surface and supported bound states is properly described within the CM potential model, but it is unable to provide fine details of the potential as the evidenced *anti-corrugation* and its change of sign to corrugation at close He-surface distances. Moreover, the third-order potential Fourier coefficients are found to invert the signs of those numerically calculated from the DFT-PBE energies. Finally, we propose a 3DM potential model for several reasons. First, it is able to reproduce the potential *anti-corrugation*. Second, the imprecision of the electronic structure calculations is smoothed out. Third, the convergence rate of the Fourier series coefficients to zero as $|\mathbf{G}|$ increases is faster. The laterally averaged potential was further corrected by adding a damped $-C_3/z^3$ term. Next, the additive pairwise model for the $\text{He}_N\text{--TiO}_2(110)$ potential was proved for $N = 2$, demonstrating its accuracy as long as the interatomic He–He distances are within the effective range in liquid helium.

The second part of this paper has been focused on the outcome of TDDFT calculations for the evolution of a ${}^4\text{He}_{300}$ cluster upon collision with the $\text{TiO}_2(110)$ surface at $T = 0$. Our TDDFT results predict a fast spreading (a few tens of picoseconds) of the helium droplet on the substrate, with the sticking probability at $\sim 70\%$. In contrast, classical dynamics results show the splashing of the helium cluster at impact, with the trapping probability below 0.03 irrespective of the potential model considered. Additional correction of the potential with a $-C_3/z^3$ long-range tail is proved to attain a minor influence on the dynamics: due to the high velocity of the helium droplet (200 m/s from Ref. 7) the collision process is mainly driven by the repulsive part of the He– $\text{TiO}_2(110)$ PES. Therefore, short-range correlation effects, which are accounted for in the TDDFT formulation, play a key role in keeping the helium atoms together during the impact. Altogether, our dynamics calculations therefore highlight the importance of using a quantum-mechanical formulation to characterize accurately the dynamical evolution of the helium density in the collision with a prototype metal-oxide surface at $T = 0$. This work thus provides the basis for a further

theoretical study of helium mediated deposition of catalytic species, which has been monitored experimentally.⁷ This issue will be addressed in the second paper of this series.

ACKNOWLEDGMENTS

We warmly thank Manuel Barranco and Pablo Villarreal for stimulating discussions and very useful suggestions. We also would like to thank Andrey Vilesov for useful exchanges. This work has been performed under Grant Nos. FIS2011-29596-C02-01 and FIS2011-28617-C02-01 from DGI, Spain (FEDER), Grant No. 2009SGR1289 from Generalitat de Catalunya, and Grant No. CCG08-CSIC/ESP-3680 from CSIC-CM. The support of COST Action CM1002 (CODECS) and the MICINN Grants Nos. FIS2007-62006 and FIS2010-18132 are also gratefully acknowledged. N.F.A. has been supported by a predoctoral JAE fellowship from the CSIC and D.M. by the ME (Spain) FPU program, Grant No. AP2008-04343. The calculations were performed at the Cesga Super-Computer Center (Galicia) and the Computer Centers at the IFF (CSIC) and the Centro Técnico de Informática (CTI, CSIC).

- ¹L. Giacomazzi, F. Toigo, and F. Ancilotto, *Phys. Rev. B* **67**, 104501 (2003).
- ²M. Bosinsegni, *Phys. Rev. B* **70**, 193411 (2004).
- ³J. Turnbull and M. Bosinsegni, *Phys. Rev. B* **76**, 104524 (2007).
- ⁴F. Ancilotto, M. Barranco, E. S. Hernández, and M. Pi, *J. Low Temp. Phys.* **157**, 174 (2009).
- ⁵J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
- ⁶V. Mozhaytskiy, M. N. Slipchenko, V. K. Adamchuk, and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **127**, 094701 (2007).
- ⁷E. Loginov, L. F. Gómez, and A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. A* **115**, 7199 (2011).
- ⁸G. E. Johnson, Q. Hu, and J. Laskin, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **4**, 83 (2011).
- ⁹V. Franchetti, B. H. Solka, W. E. Baitinger, J. W. Amy, and R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **23**, 29 (1977).
- ¹⁰S. A. Miller, H. Luo, S. J. Pachuta, and R. G. Cooks, *Science* **275**, 1447 (1997).
- ¹¹T. A. Blake, Z. Ouyang, J. M. Wiseman, Z. Takáts, A. J. Guymon, S. Kothari, and R. G. Cooks, *Anal. Chem.* **76**, 6293 (2004).
- ¹²X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M. T. Bowers, and S. K. Buratto, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13516 (2005).
- ¹³L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers, and S. K. Buratto, *J. Chem. Phys.* **122**, 081102 (2005).
- ¹⁴W. E. Kaden, T. Wu, W. A. Kunkel, and S. L. Anderson, *Science* **326**, 826 (2009).
- ¹⁵S. N. Rashkeev, S. Dai, and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C* **114**, 2996 (2010).
- ¹⁶X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M. T. Bowers, and S. K. Buratto, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13516 (2005).
- ¹⁷W. Harbich, in *Metal Clusters at Surfaces, Clusters Physics*, edited by K. H. Meiwé-Broer (Springer, Berlin, 2000).
- ¹⁸M. Moseler, H. Häkkinen, and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 176103 (2002).
- ¹⁹A. Hernando, M. Barranco, M. Pi, E. Loginov, M. Langlet, and M. Drabbe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3996 (2012).
- ²⁰D. Mateo, D. Jin, M. Barranco, and M. Pi, *J. Chem. Phys.* **134**, 044507 (2011).
- ²¹U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- ²²T. L. Thomson and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **106**, 4428 (2006).
- ²³M. Grätzel, *Nature (London)* **414**, 338 (2001).
- ²⁴M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- ²⁵A. S. Mazheika, T. Bredow, V. E. Matulis, and O. A. Ivashkevich, *J. Phys. Chem. C* **115**, 17368 (2011).
- ²⁶A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8505 (2010).
- ²⁷M. P. de Lara-Castells, N. F. Aguirre, and A. O. Mitrushchenkov, "Physisorption of helium on a TiO₂(110) surface: Periodic and finite cluster approaches," *Chem. Phys.* (in press).
- ²⁸M. P. de Lara-Castells and A. O. Mitrushchenkov, *J. Phys. Chem. C* **115**, 17540 (2011).
- ²⁹U. Birkenheuer, P. Fulde, and H. Stoll, *Theor. Chem. Acc.* **116**, 398 (2006).
- ³⁰C. Pisani, M. Busso, G. Capocchi, S. Casassa, R. Dovesi, L. Maschio, C. Zicovich-Wilson, and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **122**, 094113 (2005).
- ³¹R. Martínez-Casado, G. Mallia, D. Usvyat, L. Maschio, S. Casassa, M. Schütz, and N. M. Harrison, *J. Chem. Phys.* **134**, 014706 (2011).
- ³²S. Grimme, *Comput. Mol. Sci.* **1**, 211 (2011).
- ³³A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, *Chem. Rev.* **112**, 289 (2012).
- ³⁴A. Michaelides, *Appl. Phys. A* **85**, 415 (2006).
- ³⁵J. Carrasco, B. Santra, K. Kilmeš, and A. Michaelides, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 026101 (2011).
- ³⁶K. Tonigold and A. Groß, *J. Comput. Chem.* **33**, 695 (2012).
- ³⁷F. F. Wang, G. Jenness, A. A. Al-Saidi, and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **132**, 134303 (2010).
- ³⁸M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).
- ³⁹R. Martínez-Casado, B. Meyer, S. Miret-Artés, F. Traeger, and C. Wöll, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 305006 (2007).
- ⁴⁰A. Chizmeshya, M. W. Cole, and E. Zaremba, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 677 (1998).
- ⁴¹See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3698173> for numerical details, additional figures and movies of the dynamical evolution of the helium droplet.
- ⁴²R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell, *CRYSTAL09 User's Manual* (University of Torino, Torino, 2006).
- ⁴³J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ⁴⁴H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- ⁴⁵G. Cabailh, X. Torrelles, R. Lindsay, O. Bikondoa, I. Jourmard, J. Zegenhagen, and G. Thornton, *Phys. Rev. B* **75**, 241403 (2007).
- ⁴⁶W. Busayaporn, X. Torrelles, A. Wander, S. Tomić, A. Ernst, B. Montanari, N. M. Harrison, O. Bikondoa, I. Jourmard, J. Zegenhagen, G. Cabailh, G. Thornton, and R. Lindsay, *Phys. Rev. B* **81**, 153404 (2010).
- ⁴⁷M. C. Righi and M. Ferrario, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 305008 (2007).
- ⁴⁸A. Schüller, D. Blauth, J. Seifert, M. Busch, H. Winter, K. Gärtner, R. Włodarczyk, J. Sauer, and M. Sierka, *Surf. Sci.* **606**, 161–173 (2012).
- ⁴⁹U. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini, and G. E. Tommei, *Surf. Sci.* **48**, 649 (1975).
- ⁵⁰R. Rousseau, H. Khemliche, A. G. Borisov, and P. Roncin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 016104 (2007).
- ⁵¹E. Esbjerg and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 807 (1980).
- ⁵²G. Benedek, G. Brusdeylins, V. Senz, J. G. Skofronick, J. P. Toennies, F. Traeger, and R. Vollmer, *Phys. Rev. B* **64**, 125421 (2001).
- ⁵³D. Farias and K. H. Rieder, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1575 (1998).
- ⁵⁴H. Onishi and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **313**, L783 (1994).
- ⁵⁵U. Diebold, J. F. Anderson, K. Ng, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1322 (1996).
- ⁵⁶G. Armand and J. R. Manson, *Surf. Sci.* **119**, L299 (1982).
- ⁵⁷G. Wolken, Jr., *J. Chem. Phys.* **58**, 3047 (1972).
- ⁵⁸S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- ⁵⁹Y. Zhang and W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- ⁶⁰G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- ⁶¹G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ⁶²J. Kilmeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011).
- ⁶³K. Lee, E. Eamonn, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **82**, 081101(R) (2010).
- ⁶⁴W. Hujo and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13942 (2011).
- ⁶⁵K. Pernal, R. Podeszwa, K. Patkowski, and K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 263201 (2009).
- ⁶⁶B. Johnson and R. J. Hinde, *J. Phys. Chem. A* **115**, 7112 (2011).
- ⁶⁷P. Fowler and J. M. Huston, *Surf. Sci. Lett.* **165**, 289 (1986).
- ⁶⁸V. Dimitrov and S. Sakka, *J. Appl. Phys.* **79**, 1736 (1996).
- ⁶⁹G. Benedek, G. Brusdeylins, V. Senz, J. G. Skofronick, J. P. Toennies, F. Traeger, and R. Vollmer, *Phys. Rev. B* **64**, 125421 (2001).
- ⁷⁰F. Dalfovo, A. Lastri, L. Pricapenko, S. Stringari, and J. Treiner, *Phys. Rev. B* **52**, 1193 (1995).

- ⁷¹D. Mateo, M. Pi, and M. Barranco, [Phys. Rev. B](#) **81**, 174510 (2010).
- ⁷²A. Ralston and H. S. Wilf, *Mathematical Methods for Digital Computers* (Wiley, New York, 1960).
- ⁷³M. Frigo and S. G. Johnson, [Proc. IEEE](#) **93**, 216 (2005).
- ⁷⁴M. Pi, R. Mayol, A. Hernando, M. Barranco, and F. Ancilotto, [J. Chem. Phys.](#) **126**, 244502 (2007).
- ⁷⁵F. Ancilotto, M. Barranco, F. Caupin, R. Mayol, and M. Pi, [Phys. Rev. B](#) **72**, 214522 (2005).
- ⁷⁶R. A. Aziz and M. J. Slaman, [J. Chem. Phys.](#) **94**, 8047 (1991).
- ⁷⁷L. Verlet, [Phys. Rev.](#) **159**, 98 (1967).
- ⁷⁸H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, [J. Chem. Phys.](#) **81**, 3684 (1984).